

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014409165 **Image available**

WPI Acc No: 2002-229868/200229

XRAM Acc No: C02-069908

XRPX Acc No: N02-176814

Toner for use in an image forming method, e.g. electrophotography, comprises toner particles having binder resin, colorant, release agent and/or a sulfur-containing polymer, and external additive

Patent Assignee: CANON KK (CANO); HANDA S (HAND-I); INABA K (INAB-I); KAWAKAMI H (KAWA-I); MORIKI Y (MORI-I); NAKAGAWA Y (NAKA-I); NAKAMURA T (NAKA-I); NONAKA K (NONA-I); YACHI S (YACH-I)

Inventor: HANDA S; INABA K; KAWAKAMI H; MORIKI Y; NAKAGAWA Y; NAKAMURA T; NONAKA K; YACHI S

Number of Countries: 028 Number of Patents: 004

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|----------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| EP 1176474 | A2 | 20020130 | EP 2001118373 | A | 20010727 | 200229 B |
| US 20020048010 | A1 | 20020425 | US 2001915420 | A | 20010727 | 200233 |
| JP 2002108019 | A | 20020410 | JP 2001229248 | A | 20010730 | 200240 |
| US 6569589 | B2 | 20030527 | US 2001915420 | A | 20010727 | 200337 |

Priority Applications (No Type Date): JP 2000228793 A 20000728

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|------------|----|---|----|--------------|--|
| EP 1176474 | A2 | E | 57 | G03G-009/097 | |
|------------|----|---|----|--------------|--|

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

| | | | | | |
|----------------|----|--|--|-------------|--|
| US 20020048010 | A1 | | | G03B-001/00 | |
|----------------|----|--|--|-------------|--|

| | | | | | |
|---------------|---|--|----|--------------|--|
| JP 2002108019 | A | | 42 | G03G-009/087 | |
|---------------|---|--|----|--------------|--|

| | | | | | |
|------------|----|--|--|--------------|--|
| US 6569589 | B2 | | | G03G-009/087 | |
|------------|----|--|--|--------------|--|

Abstract (Basic): EP 1176474 A2

NOVELTY - A toner comprises toner particles each comprising a binder resin, colorant, release agent and/or a sulfur-containing polymer; and an external additive. The toner particles contain 100-30,000 ppm by weight of the element from magnesium, calcium, barium, zinc, aluminum or phosphorus.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(A) a process for producing a toner comprising:

(i) dispersing a monomer composition;
(ii) subjecting the droplets of the monomer composition to polymerization in the aqueous medium to form toner particles; and
(iii) blending the toner particles with an external additive to form a toner; and

(B) an image forming method comprising:

(i) a charging step of charging an image-bearing member;
(ii) an electrostatic image forming step of forming an electrostatic image on the image-bearing member;
(iii) a developing step of developing the electrostatic image with a toner carried on a developer-carrying member to form a toner on the image-bearing member;
(iv) a transfer step of transferring the toner image from the image bearing member to a transfer material via or without via an intermediate transfer member; and
(v) a fixing step of fixing the toner image onto the transfer material.

USE - For use in an image forming method, e.g., electrophotography, electrostatic recording, magnetic recording, and toner jetting.

ADVANTAGE - The invented toner has good chargeability and good

image density which is little affected by environmental changes. It also capable of retaining good transferability even in continuous image formation and it shows good fixability.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure illustrates an apparatus for measuring a triboelectric charge of a toner.

pp; 57 DwgNo 1/8

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Polymers: The sulfur-containing polymer is a polymer having sulfonic acid. It is a copolymer of at least a sulfonic acid group-containing (meth)acrylamide, vinyl group-containing aromatic hydrocarbon and/or (meth)acrylate ester. The toner particles further contain a condensation resin in addition to the binder resin and the sulfur-containing polymer. The condensation resin is polyester or polycarbonate.

Preferred Composition: The sulfur-containing polymer contains (wt.%) polymerized units (0.01-20, preferably 0.1-7). It has a residual monomer of at most 1000, preferably 300 ppm. It contained 0.01-15, preferably 0.01-10 weight parts per 100 weight parts of the binder resin.

Preferred Property: The sulfur-containing polymer has a glass transition temperature of 50-100, preferably 70-100degreesC. It has an acid value of 3-80, preferably 10-40 mgKOH/g. It also has a weight-average molecular weight of 5×10^2 - 1×10^5 , preferably 5×10^3 - 5×10^4 . The condensation resin has an acid value of 0.1-35, preferably 5-30 mgKOH/g. It has a weight-average molecular weight of 6×10^3 - 1×10^5 , preferably 6.5×10^3 - 4.5×10^4 .

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Component: The toner particles contain element(s) from magnesium, calcium, barium, zinc, aluminum or phosphorus in a total amount of 100-20,000 (preferably 100-9000) ppm by weight of the toner particles.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Component: The toner contains tetrahydrofuran-soluble component having a weight-average molecular weight of 1×10^4 - 1.5×10^6 , preferably 5×10^4 - 4×10^5 as measured by gel-permeation chromatography.

Preferred Property: The toner has an average circularity of 0.92-0.995, preferably 0.97-0.995 and a standard deviation of circularity of below 0.040, preferably 0.015-0.035 as measured by a flow particle image analyzer. It has a number-average circle equivalent diameter of 2-10 μ m. It also contains at most 15% by number of toner particles having a circularity below 0.95.

Preferred Composition: The release agent is an ester wax containing 50-95 wt.% of ester compounds having an identical number of total carbon atoms. It is contained in an amount of 1-40, preferably 5-30 pbw/100 wt. parts of the binder resin.

Preferred Method: The monomer composition is dispersed into droplets in an aqueous medium at a pH of 4.5-13, preferably 4.5-7. The toner particles after the polymerization are washed with an acid at a pH of at most 3, preferably at most 1.5.

Title Terms: TONER; IMAGE; FORMING; METHOD; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COMPRISE; TONER; PARTICLE; BIND; RESIN; COLOUR; RELEASE; AGENT; SULPHUR; CONTAIN; POLYMER; EXTERNAL; ADDITIVE

Derwent Class: A13; A14; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03B-001/00; G03G-009/087; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): G03G-009/00; G03G-009/08; G03G-015/01; G03G-015/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A10-B03; A10-D; A11-A04; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0000; S9999 S1456-R; L9999 L2506-R; L9999 L2675 L2506
 002 018; Q9999 Q6791; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B5196 B5185
 B4740; N9999 N6882 N6655
 <02>
 001 018; H0022 H0011; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70
 F93 D58 D60 F62; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D02; S9999
 S1456-R; P1741 ; P0088
 002 018; H0022 H0011; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 F70 D58 D60 F62; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D02; S9999
 S1456-R; P1741 ; P0088
 003 018; H0022 H0011; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70
 F93 D58 D60 F62; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 D58 D63 F41 F89; S9999 S1456-R; P0088
 004 018; H0022 H0011; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 F70 D58 D60 F62; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 D58 D63 F41 F89; S9999 S1456-R; P0088
 005 018; H0022 H0011; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70
 F93 D58 D60 F62; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 D58 D63 F41 F89; S9999 S1456-R; P0088
 006 018; H0022 H0011; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 F70 D58 D60 F62; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 D58 D63 F41 F89; S9999 S1456-R; P0088
 007 018; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 F93 D58 D60
 F62; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 D58 D60
 F62; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D02; G0340-R G0339 G0260
 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; G0384-R G0339 G0260
 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; H0033 H0011; S9999
 S1456-R; S9999 S1456-R; P1741 ; P0088
 008 018; B9999 B4751 B4740; B9999 B5618 B5572; B9999 B4535; B9999 B3725
 B3690; B9999 B5094 B4977 B4740; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606;
 B9999 B5196 B5185 B4740; N9999 N6882 N6655
 <03>
 001 018; P0839-R F41 D01 D63; S9999 S1456-R
 002 018; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; S9999 S1456-R
 003 018; B9999 B4900 B4740; B9999 B5094 B4977 B4740; ND01; Q9999 Q8639
 Q8617 Q8606; B9999 B5196 B5185 B4740; N9999 N6882 N6655

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-108019
(P2002-108019A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テレポート (参考) |
|--------------------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/087 | | G 0 3 G 9/00 | 2 H 0 0 5 |
| 9/00 | | 9/08 | 3 6 5 2 H 0 3 0 |
| 9/08 | 3 6 5 | 15/01 | J 2 H 0 7 7 |
| 15/01 | | 9/08 | 3 2 5 |
| 15/08 | 5 0 7 | | 3 3 1 |
| 審査請求 未請求 請求項の数48 O L (全 42 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-229248(P2001-229248)
(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001. 7. 30)
(31) 優先権主張番号 特願2000-228793(P2000-228793)
(32) 優先日 平成12年7月28日 (2000. 7. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 稲葉 功二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内
(72) 発明者 中村 達哉
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内
(74) 代理人 100090538
弁理士 西山 恵三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な帯電性と環境安定性を有しており、連続通紙においても良好な転写率が保て、且つ良好な定着性を有するトナー、トナーの製造方法及び画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppmである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppm（トナー粒子質量基準）であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 硫黄元素含有重合体が、スルホン酸基を有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.01乃至20質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.05乃至10質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項5】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.1乃至7質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項6】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとビニル系芳香族炭化水素とを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドと（メタ）アクリル酸エステルとを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド、ビニル系芳香族炭化水素及び（メタ）アクリル酸エステルを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が50乃至100℃であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が70℃より高く100℃以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が73乃至100℃であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 硫黄元素含有重合体は、残存モノマー

量が1000ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 硫黄元素含有重合体は、残存モノマー量が300ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 硫黄元素含有重合体は、酸価が3乃至80mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 硫黄元素含有重合体は、酸価が5乃至40mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 硫黄元素含有重合体は、酸価が10乃至30mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が500乃至100000であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が1000乃至70000であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が5000乃至50000であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 硫黄元素含有重合体が、結着樹脂100質量部当たり0.01乃至15質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 硫黄元素含有重合体が、結着樹脂100質量部当たり0.01乃至10質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の含有量の合計が100乃至20000ppm（トナー粒子質量基準）であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の含有量の合計が100乃至9000ppm（トナー粒子質量基準）であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径－円形度スキュアグラムにおけるトナーの平均円形度が0.920乃至0.995であり、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径－円形度スキュアグラムにおけるトナーの平均円形度が0.950乃至0.995であり、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴

とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおけるトナーの平均円形度が0.970乃至0.995であり、円形度標準偏差が0.015以上0.035未満であることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項27】 フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおけるトナーの円相当個数平均径 D_1 が2~10 μm であることを特徴とする請求項1乃至26のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおける円形度0.950未満のトナーが、15個数%以下である。

【請求項29】 トナーのテトラヒドロフラン (THF) の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) における重量平均分子量が、10000乃至1500000であることを特徴とする請求項1乃至28のいずれかに記載のトナー。

【請求項30】 トナーのテトラヒドロフラン (THF) の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) における重量平均分子量が、50000乃至400000であることを特徴とする請求項1乃至28のいずれかに記載のトナー。

【請求項31】 離型剤がエステルワックスであり、且つ該エステルワックスがトータルの炭素数が同一のエステル化合物を50~95質量%含有していることを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【請求項32】 離型剤が、結着樹脂100質量部当り1乃至40質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至31のいずれかに記載のトナー。

【請求項33】 離型剤が、結着樹脂100質量部当り5乃至30質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至31のいずれかに記載のトナー。

【請求項34】 トナー粒子が、結着樹脂、硫黄元素含有重合体の他に、更に縮合系樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至33のいずれかに記載のトナー。

【請求項35】 縮合系樹脂が、ポリエステルであることを特徴とする請求項34に記載のトナー。

【請求項36】 縮合系樹脂が、ポリカーボネートであることを特徴とする請求項34に記載のトナー。

【請求項37】 縮合系樹脂が、酸価0.1~35mg KOH/gであることを特徴とする請求項34乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項38】 縮合系樹脂が、酸価5~30mg KOH/gであることを特徴とする請求項34乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項39】 縮合系樹脂が、重量平均分子量 (Mw) 6,000乃至100,000であることを特徴とする請求項34乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項40】 縮合系樹脂が、重量平均分子量 (Mw) 6,500乃至45,000であることを特徴とする請求項34乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項41】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有する単量体組成物を、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を有する水系媒体中に分散させ、造粒し、該水系媒体中で単量体組成物中の重合性単量体を重合してトナー粒子を製造し、該トナー粒子と外添剤とを混合するトナーの製造方法であって、

該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppm (トナー粒子質量基準) であることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項42】 水系媒体中に存在するマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループから選ばれる元素が、分散安定剤として存在していることを特徴とする請求項41に記載のトナーの製造方法。

【請求項43】 造粒時の水系媒体のpHが4.5~13であることを特徴とする請求項41又は42に記載のトナーの製造方法。

【請求項44】 造粒時の水系媒体のpHが4.5~7であることを特徴とする請求項41又は42に記載のトナーの製造方法。

【請求項45】 得られたトナー粒子をpH3以下の酸で洗浄することを特徴とする請求項41乃至44のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項46】 得られたトナー粒子をpH1.5以下の酸で洗浄することを特徴とする請求項41乃至44のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項47】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有する単量体組成物を、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を有する水系媒体中に分散させ、造粒し、該水系媒体中で単量体組成物中の重合性単量体を重合してトナー粒子を製造し、該トナー粒子と外添剤とを混合するトナーの製造方法であって、

得られるトナーが、請求項2乃至40のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項48】 少なくとも静電荷像保持体を帯電する帯電工程、静電荷像保持体上に静電荷像を形成する静電荷像形成工程、該静電荷像を現像剤担持体により担持されるトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工

程、静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程、及び転写材上のトナー画像を定着する定着工程を有する画像形成方法であって、該トナーが、請求項1乃至40のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法に用いられるトナー、該トナーの製造方法、及び該トナーを用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用いて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上記の工程が繰り返される。

【0003】またさらに、一般的なフルカラー画像を形成する方法について説明すると、感光ドラムの感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光ドラム上に静電潜像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電潜像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって前記の感光ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を直接的あるいは間接的手段を用い転写する。

【0004】一方、前記の静電潜像の現像を行った後の感光ドラムは、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシヤントナー画像の形成及び前記マゼンタトナー画像を転写した転写材へのシヤントナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、ブラック色と順次同様に行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着ローラにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【0005】近年、このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0006】このようなレーザービームプリンターに代

表される分野以外にも、基本エンジンを応用した普通紙ファックスへの展開も急激に発展をとげつつある。

【0007】特に、今後急速な市場の伸びが考えられるパーソナルコンピュータ用のカラープリンター、パーソナルカラーコピーにおいてはより小型、軽量、高速、高画質、高信頼性への要求が強い。中でも初期画像を維持するという高信頼性についての要求は厳しく、トナー性能の向上にとって帯電能力の向上は不可欠な課題である。

【0008】トナーとキャリアとの摩擦帯電によって帯電荷量が決まる二成分現像システム、現像剤担持体と帯電付与材の摩擦によってのみ帯電荷量が決まる一成分現像システムどちらの場合においても各環境下における帯電量、帯電速度、帯電値の維持など改良する課題が残されている。

【0009】また、こうした課題をトナーの形状からコントロールするという観点から、懸濁重合法トナーが提案されている（特公昭36-10231号公報）。即ち、この懸濁重合法においては重合性単量体及び着色剤（さらに必要に応じて重合開始剤、架橋剤、その他添加剤）を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものであり、粉碎法トナーに比較して粒径、及びその分布をコントロールしやすく、よって帯電荷分布の狭いトナーを得ることができ、荷電量コントロールを可能にすることができる。

【0010】上記分散安定剤は、分散媒体中で分散質表面に付着し、その電気的極性により分散質を均一に分散させる。従来技術において、こうしたイオン性、電気的極性を有する物質が十分に除去されていない場合にはトナーの帯電性にも悪影響を及ぼすことが一般的に知られている。

【0011】分散安定剤には、一般にポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子や硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの難水溶性無機物質微粉末が使用される。しかしながら、これらの分散安定剤にあつてはその除去が一般に困難で、特に、水溶性高分子にあつては水溶液が粘稠であるため、その除去が困難で、トナー表面に多量に残存しやすく、摩擦帯電特性を阻害し、画質を極めて悪化させるという欠点があった。

【0012】これらの問題点を解決する方法として特開昭46-130762号公報、特開昭61-22354号公報、特開平2-148046号公報に磷酸カルシウムを分散安定剤とする方法が提案されている。特開平2-148046号公報においては磷酸カルシウムを酸水溶液中に溶解し、重合性単量体組成物を攪拌下に懸濁分散させた後、水酸化アルカリを添加し、再度磷酸カルシウムを油滴上に分散安定剤として析出させる方法が提案

されている。あるいは、特開昭56-130762号公報、特開昭61-22354号公報では第三燐酸ナトリウムと塩化カルシウムとの付加物を分散安定剤として用いる方法が提案されている。

【0013】一方、分散安定剤の残存量を規定する提案としては、例えば、特開平8-50370号公報、特開平8-160661号公報が挙げられる。同様な思想で乳化分散法における分散安定剤の残存量を規定した提案として、特開平9-218532号公報が挙げられ、さらに一般的な従来技術とは逆なものとして、特開平9-114125号公報などにおいては分散安定剤量をある程度以上残すことを提案している。

【0014】また、特開平1-217466号公報では、重合性単量体及び SO_3 X基を有する水溶性単量体と油溶性単量体とからなる共重合体等を含有する単量体組成物を懸濁重合してトナーを製造する方法が提案され、特開2000-56518号公報では、ビニル系単量体と SO_3 X基含有(メタ)アクリルアミドからなる共重合体を含有するトナーが提案されており、これらの提案では、ある程度の帯電性の改善が見られるが、両公報に記載された実施例を見ると、トナー中に存在する分散安定剤はほとんど除去されていないと考えられ、残存する分散安定剤に起因する帯電性や現像性といった問題点を解決するためには十分なものではない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述の如き問題点を解決し得るトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0016】即ち、本発明の目的は、環境差が小さく、良好な帯電性が得られるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0017】本発明の更なる目的は、環境差が小さく、良好な画像濃度が得られるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0018】本発明の更なる目的は、連続画像出力においても良好な転写性が保てるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0019】本発明の更なる目的は、良好な定着性を有するトナー及び該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともも結着樹脂、着色剤、離型剤、硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子および外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれ

る少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppm(トナー粒子質量基準)含有することを特徴とするトナーに関する。また本発明は、上記トナーの製造方法及び上記トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】従来、湿式法においてトナーを製造する際に用いられる分散安定剤は、各粒子を均一分散させるというメリットを持つ反面、分散安定剤を完全に除去することが困難でトナー表面に多量に残留する場合には、摩擦帯電特性等に悪影響を生じ、特に高温高湿における画像特性が悪化するというデメリットを持っていた。

【0022】これに対して、本発明者らは鋭意検討の結果、請求項記載の構成とすることで、環境に左右されず安定した帯電性を有し、且つ定着性にも優れており、良好な画像を得ることのできるトナーを見出した。

【0023】詳細なメカニズムに関してはまだ不明なところもあるが、本発明者らは以下のように考えている。

【0024】一般的に分散安定剤に起因するトナー粒子表面の残存物質とは、分散安定剤自体であり、その除去が不十分な場合、分散安定剤が吸湿性を有しているため、トナー表面が水分を吸着し、その結果、トナーの帯電特性を低下させてしまう。

【0025】これに対し本発明のトナーにおいては、硫黄元素含有重合体が含有されているため、硫黄元素含有重合体の硫黄元素と、分散安定剤に含有されているマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の如き元素とが引き付け合い、安定した状態をとるようになり、トナー粒子の表面はもとより内部に分散して存在するようになると考えられる。特に、硫黄がスルホン酸基の状態で硫黄元素含有重合体に含有されている場合には、硫黄元素が上記の金属と極めて安定した状態を形成するようになり、トナー粒子全体への分散がより良好に行われるようになる。このようなトナー粒子においては、硫黄元素とマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の如き元素とが安定した状態で、トナー粒子の内部に多く存在するようになるため、水分の影響を受けにくくなり、帯電の環境安定性に優れたトナーとなる。特に、該重合体がスルホン酸基を有する場合には、吸湿性が小さくなるため、水分に起因する帯電量の変動は極めて良好に抑制される。また、トナー粒子において、着色剤は凝集しやすいものであるが、本発明のトナーにおいては、硫黄元素と上記の元素とのトナー粒子内部への分散に乗じて、着色剤がほぐされてトナー粒子中への着色剤の分散が促進されるようになるため、トナー粒子中における着色剤の分散が良好に行れる。更には、着色剤の分散が高まることにより、着色剤粒子の表面に付着した形でワックスの一部が結着樹脂中に点在するような状態となり、トナーの定着性が向

上する。

【0026】即ち、本発明のトナーは、帯電の環境安定性を低下させるトナー粒子表面の分散安定剤の存在量を抑えつつ、トナー粒子内部への特定の金属元素の分散を促進させて、着色剤及びワックスの一部の分散を促し、良好な帯電性の達成に加えて、定着性及び着色力を改善したものである。

【0027】さらに、上記硫黄元素含有重合体は、ある程度の酸価を有することが好ましく、一般的に塩基性を有することの多い着色剤との組み合わせにおいて、該重合体の酸と着色剤表面の塩基が結合し、いわば着色剤は表面処理された状態になる。このことにより着色剤を電荷のリークポイントとする電荷のリークが抑制され、トナーの帯電量分布がより均一になり、連続画像出力をした場合においても高い転写性を維持することができるようになる。また、酸と塩基の結合が生じることにより、硫黄元素含有重合体のトナー内部への分散に乗じて、トナー内部への着色剤の分散が更に良好に達成されるため、安定した画像濃度を得ることができるようになる。

【0028】さらに、詳しくは後述するが、該硫黄元素含有重合体のガラス転移点が50～100℃であることや、上記重合体がスルホン酸基を有する重合体であり、該重合体中のスルホン酸基を有するモノマーに由来するユニットの割合及び該重合体中の残存モノマーの量が特定の範囲内にあるような場合には、連続画像出力における画像品質維持に更なる効果をもたらすことが確認されている。このような効果は、上記の如き構成をとることによって、水分の影響がより小さくなり、かつトナーの帯電量分布がより均一化することによるものと考えられる。この他に、硫黄元素含有重合体と縮合系樹脂を併用することで上述の効果に好影響を与えることも見出している。

【0029】本発明においては、トナー粒子がマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐をトナー粒子質量基準で、合計100ppm乃至30000ppm含有しており、好ましくは100ppm乃至25000ppm、さらに好ましくは100ppm乃至20000ppm、最も好ましくは100ppm乃至9000ppm含有されていることが良い。

【0030】上記の金属元素の含有量が100ppm未満の場合には、硫黄元素含有重合体と金属元素とが引き付け合った安定した状態を形成しにくく、トナー粒子内部への分散性が低下するようになり、そのため、着色剤のトナー粒子内部への分散を促進させる効果が十分に得られなくなり、帯電の安定性に劣るようになってしまう。また、100ppm未満であると、帯電のリークポイントが少なくなるためトナーの摩擦帯電量が低温環境下において、チャージアップし易くなる。さらに100ppm未満とするためには洗浄工程が複雑になり、生産効率が著しく低下する。

【0031】上記の金属元素の含有量が30000ppmを超える場合には、高温環境下において、急激な帯電量ダウンが見られ、それに伴いカブリが発生する。さらに、低温環境下の定着性が著しく低下し、フルカラーの画像形成時の定着性に劣る様になる。

【0032】外添剤を有するトナーにおいて上記元素の含有量の測定を行う場合には、トナーを洗浄した後、水中で振動を与えながら再洗浄をすることによって外添剤を除き、トナー粒子のみにしてから測定を行う。

【0033】具体的に一例を挙げると、

(1) 該外添剤を有するトナー10gを10%塩酸150ml中に添加し、2時間攪拌をする。

(2) 上記(1)の分散液をJIS P 3801 5種C(保留粒子径3 μ m)の濾紙を用いて、固液体分離をする。

(3) 得られたケーキをイオン交換水150ml中に添加し、攪拌をしつつ超音波分散を10分行う。

(4) 上記(3)の分散液をJIS P 3801 5種C(保留粒子径3 μ m)の濾紙を用いて、固液体分離をする。

(5) 再度、イオン交換水150mlで洗浄する。

(6) 得られたケーキを40℃で24時間乾燥させる。

【0034】こうして外添剤を取り除いた後、トナー粒子に対して蛍光X線分析やプラズマ発光分析(ICP)やESCAなどの公知の分析方法を用いて上記元素の定量を行うことが出来る。

【0035】後述の実施例において、各元素の測定は、蛍光X線分析を用いて行い、その詳細はJIS-K0119に準ずる。

(1) 使用装置について

蛍光X線分析装置3080(理学電気(株))

試料プレス成型機MAEKAWA Testing Machine(MFG Co., LTD製)

(2) 検量線の作成について

定量目的の複合化合物をコーヒーマイルを用いて5水準外添し、サンプルを作成する。上記サンプルを試料プレス成型機を用いてプレス成形する。2 θ テーブルより複合化合物中[M]K α ピーク角度(a)を決定する。蛍光X線分析装置中へ検量線サンプルを入れ、資料室を減圧し真空にする。以下の条件にて各々のサンプルのX線強度を求め検量線(重量比:ppm表示)を作成する。

(3) 測定条件について

測定電位、電圧 50kV、50～70mA

2 θ 角度 a

結晶板 LiF

測定時間 60秒

(4) トナー粒子中の上記元素の定量について

上記検量線と同様の方法でサンプル成形した後、同じ測定条件にてX線強度をもとめ、検量線より含有量を算出する。

【0044】単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i so-ブチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i so-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルア

クリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*so-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル酸エステル；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0045】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレ

$X(SO_3)_n \cdot mY^+$ (X : 前記重合性単量体に由来する重合体部位を表し、 Y^+ : カウンターイオンを表し、 k はカウンターの価数であり、 m 及び n は整数であり、 $n = k \times m$ である。)

【0049】の如き構造を有する。カウンターイオンとしては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンであることが良く、より好ましくは水素イオンである。

【0050】硫黄元素含有重合体の酸価(mg KOH/g)は3乃至80が好ましく、より好ましくは5乃至40、さらに好ましくは10乃至30である。

【0051】酸価が3未満の場合には、十分な電荷制御作用が得られにくく、かつ環境安定性に劣る傾向がある。逆に、酸価が50を超える場合には、この様な重合体を含有する組成物を用いて、懸濁重合で粒子を造る場合、トナー粒子がいびつな形状を有する様になり、円形度が小さくなってしまい、含有する離型剤がトナー表面に現れ、現像性の低下を引き起こしやすくなる。

【0052】硫黄元素含有重合体は、結着樹脂100質量部当たり0.01乃至15質量部含有されていることが好ましく、より好ましくは0.1乃至10質量部が良い。

【0053】上記硫黄元素含有単量体の含有量が0.01質量部未満の場合には、十分な電荷制御作用が得られ

ず、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテルが挙げられる。

【0046】硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を有するモノマーに由来するユニットを0.01乃至20質量%含有することが好ましく、より好ましくは0.05乃至10質量%、さらに好ましくは0.1乃至7質量%含有することが好ましい。0.01質量%未満の場合には、硫黄元素含有重合体の添加効果が十分に得られず、また20質量%を超える場合には、本発明の分散剤起因の元素が多く残り、定着性が特に悪化する。

【0047】硫黄元素含有重合体の製造方法は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、イオン重合等があるが、操作性などの面から溶液重合が好ましい。

【0048】該硫黄元素含有重合体は、

【外2】

にくく、15質量部を超えると、懸濁重合法によりトナーの製造を行う際には、造粒性が低下し、現像性や転写性の低下を引き起こす。

【0054】更に、本発明においては、結着樹脂100質量部当たり0.001乃至3質量部の硫黄元素を有するモノマーに由来するユニットを含有していることが好ましく、更には0.005乃至2質量部、特に0.01乃至1.5質量部が好ましい。

【0055】トナー中の硫黄元素含有重合体の含有量は、キャピラリー電気泳動法などを用いて測定することができる。

【0056】硫黄元素含有重合体の分子量は、重量平均分子量(Mw)が500乃至100000が好ましい。より好ましくは1000乃至70000であり、さらに好ましくは5000乃至50000である。重量平均分子量(Mw)が500未満の場合には、トナーの流動性に劣るようになりやすく、転写性の低下が生じる。重量平均分子量(Mw)が100000を超える場合には、単量体への溶解に時間がかかることに加え、顔料の分散性を向上させる効果が小さくなり、トナーの着色力が低

下してしまう。

【0057】硫黄元素含有重合体の揮発分は0.01%乃至2.0%が好ましい。揮発分を0.01%未満とするためには、揮発分除去工程が複雑になり、揮発分が2.0%を超える場合には、高温高湿下での帯電、特に放置後の帯電に関して劣る様になる。尚、揮発分とは、高温(135℃)で1時間加熱したときに減少する重量の割合である。

【0058】硫黄元素含有重合体のMELT INDEX値(MI値; g/10min)は、0.1乃至100が好ましく、より好ましくは0.2乃至80が良い。MI値が0.1未満の場合には樹脂の単量体への溶解が困難となり、モノマー系が不均一となるため、結果として良好な粒度分布を有するトナーが得られにくくなる。MI値が100を超える場合には、樹脂がシャープメルト過ぎるため、トナー化した時に耐ブロッキング性に劣るようになり、耐久性を低下させる傾向にある。MI値の測定方法は、JIS規格K7210のA法に準拠して行われ、測定値を10分値に換算する。

【0059】なお、上記の如き物性を求めるにあたって、硫黄元素含有重合体のトナーからの抽出を必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。

【0060】本発明に用いられる結着樹脂としては公知の結着樹脂のいずれも用いることができ、例えばスチレン-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル樹脂の如きスチレン系共重合体またはポリエステル樹脂が例示される。

【0061】離型剤としては、重量平均分子量(Mw)が350乃至4000、数平均分子量(Mn)が200乃至4000であることが好ましく、より好ましくはMwが400乃至3500、Mnが250乃至3500である。Mwが350未満、Mnが200未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、Mwが4000を超え、Mnが4000を超える場合には、離型剤自体の結晶性が高まり、OHP定着画像の透明性が低下する傾向にある。

【0062】離型剤の分子量及び分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

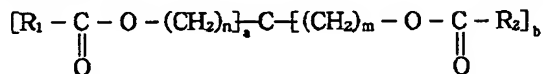
【0063】(GPC測定条件)装置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-MT30cm2連(東ソー社製)

温度:135℃

溶媒:オ-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min



【0071】(式中、a及びbは0~4迄の整数であ

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0064】離型剤は、融点(温度20乃至200℃の範囲におけるDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークに対応する温度)が30乃至120℃、より好ましくは50乃至110℃であるものが良い。また、室温で固体の固体ワックスが好ましく、特に融点50乃至110℃の固体ワックスがトナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で良い。

【0065】ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロピッシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス、ケトンワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子量成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

【0066】好ましく用いられるワックスとしては、炭素数15乃至100個の直鎖状のアルキルアルコール、直鎖状脂肪酸、直鎖状酸アミド、直鎖状エステル或いは、モンタン系誘導体が挙げられる。これらワックスから液状脂肪酸の如き不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0067】さらに、好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合或いは低圧下でチーグラー触媒又は、その他の触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー;高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー;アルキレンを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの、;一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、或いは、蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリメチレンワックスが挙げられる。これらワックスには酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0068】定着画像の透光性を向上させるためには、固体エステルワックスが好ましい。

【0069】エステルワックスとしては、下記式(1)乃至(V1)で示される化合物から形成されているものが挙げられる。

【0070】

【外3】

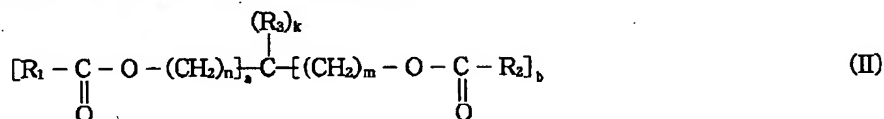
(1)

り、a+bは4である。R₁及びR₂は炭素数が1~4

0の有機基であり、 R_1 と R_2 との炭素数差が3以上である。 m 及び n は0～25の整数であり、 m と n は同時

に0になることはない。)

【外4】



【0072】(式中、 a 及び b は0～3の整数であり、 $a+b$ は1乃至3であり、 $a+b+k=4$ である。 R_1 及び R_2 は炭素数が1～40の有機基であり、 R_1 と R_2 との炭素数差が3以上である。 R_3 は水素原子又は炭素数が1以上の有機基である。但し、 $a+b=2$ のと

き、少なくとも R_3 のどちらか一方は、炭素数が1以上の有機基である。 k は1～3の整数である。 m 及び n は0～25の整数であり、 m と n が同時に0になることはない。)

【外5】



【0073】(式中、 R_1 及び R_3 は炭素数6～32を有する有機基であり、 R_1 と R_3 は同じものであっても、異なっても良い。 R_2 は炭素数1～20を有す

る有機基を示す。)

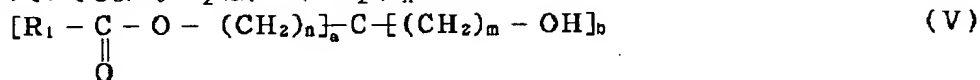
【外6】



【0074】(式中、 R_1 及び R_3 は炭素数6～32を有する有機基であり、 R_1 と R_3 は同じものであっても、異なってもよい。 R_2 は、 $-(CH_2)_n-$ で

あり、 n は1～20の整数を示す。)

【外7】



【0075】(式中、 a は0～3の整数であり、 b は1～4の整数であり、 $a+b$ は4である。 R_1 は炭素数が1～40の有機基である。 m 及び n は0～25の整数で

あり、 m と n が同時に0になることはない。)

【外8】



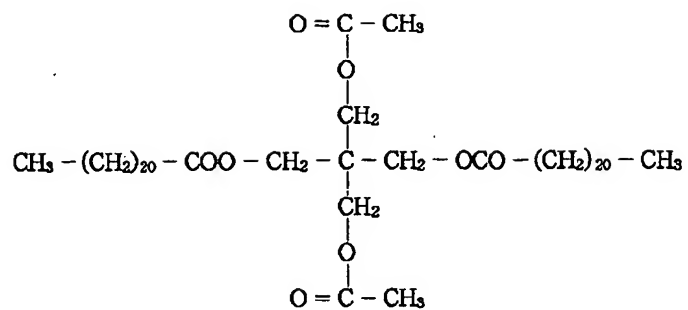
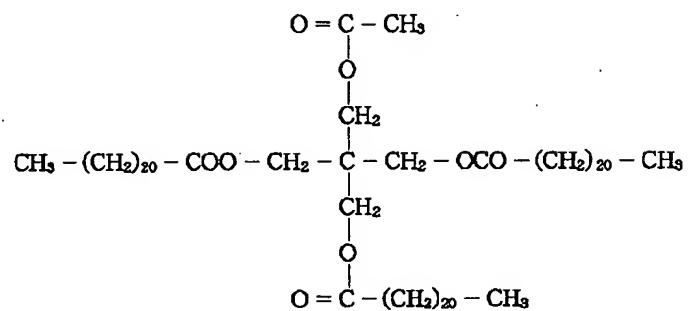
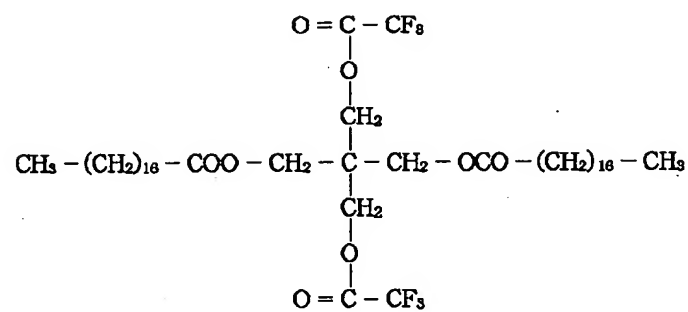
【0076】(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。)

%以上含むものである。

【0077】

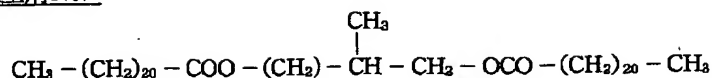
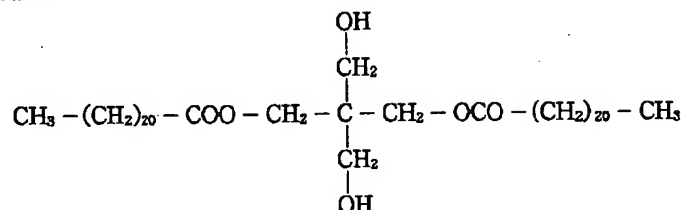
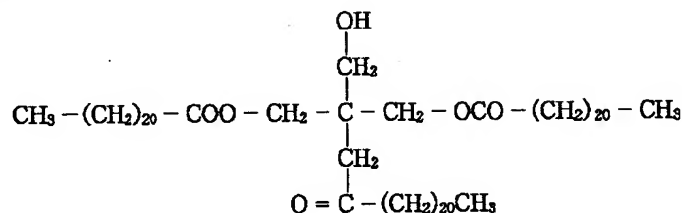
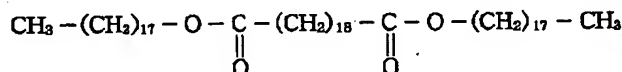
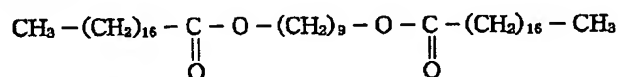
具体的には、以下のものが例示される。尚、以下に示す離型剤は、例示した構造式で表される化合物を50質量

【外9】

離型剤 No.1離型剤 No.2離型剤 No.3

【0078】

【外10】

離型剤 No.4離型剤 No.5離型剤 No.6離型剤 No.7離型剤 No.8離型剤 No.9離型剤 No.10離型剤 No.11離型剤 No.12

【0079】更には、トータルの炭素数が同一のエステル化合物を50～95質量%（ワックス基準）含有しているエステルワックスが中でも好ましい。トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、下記に説明するガスクロマトグラフィー法（GC法）によって測定することができる。

【0080】ガスクロマトグラフィー法（GC法）による炭素数が同一のエステル化合物の含有量の測定には、GC-17A（島津製作所製）が用いられる。試料は、予めトルエンに1質量%濃度で溶解させた溶液1μlをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入す

る。カラムは、0.5mm径×10m長のUltraA 110y-1（HT）を用いる。カラムは初め40℃から40℃/min.の昇温スピードで200℃迄昇温させ、更に15℃/min.で、350℃迄昇温させ、次に7℃/min.の昇温スピードで450℃迄昇温させる。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流す。化合物種の同定は、別途炭素数が既知のアルカンを注入し同一の流出時間同士を比較したり、ガス化成分をマススペクトマトグラフィーに導入することで構造を同定する。エステル化合物の含有量はクロマトグラム

の総ピーク面積に対するピーク面積の比を求めることで

算出する。

【0081】離型剤として、上記の如き構造式を有するエステル化合物を有するエステルワックスを用いた場合には、良好な透明性を有し、且つ定着性に優れたトナーが得られる。

【0082】特に、この離型剤と硫黄元素含有重合体とを重合性単量体に溶解させた後、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、或いは燐を有する分散安定剤が存在する水系媒体中に分散させ、その後、重合性単量体の重合反応を進めることによってトナーの製造を行った場合には、トナー粒子中におけるワックスの分散が良好に行なわれており、帯電量が大きく、且つ適正帯電値に到達するまでの速度が速く、さらに多数枚耐久において、摩擦帯電量の変動の少ない優れたトナーが得られる。

【0083】重合法により、トナーを生成する場合には、離型剤は、重合性単量体100質量部に対して1乃至40質量部（より好ましくは、10～30質量部）配合することが好ましく、トナーとしては、結着樹脂100質量部当り離型剤1乃至40質量部（より好ましくは、10～30質量部）含有されるのが良い。

【0084】溶融混練粉碎法により、トナーを生成する場合には、離型剤はトナー中に結着樹脂100質量部当り1乃至10質量部（より好ましくは1～5質量部）含有されていることが好ましい。

【0085】溶融混練粉碎法による乾式トナー製法に比べ重合法にトナー製法においては、トナー内部に極性樹脂により多量の離型剤を内包化させ易いので乾式トナー製法と比較し、一般に多量の離型剤を用いることが可能となり、定着時のオフセット防止効果は更に優れたものとなる。

【0086】該離型剤の添加量が下限より少ないとオフセット防止効果が低下しやすく、上限を超える場合には耐ブロッキング効果が低下し耐オフセット効果にも悪影響を与えやすく、トナーのドラム融着、トナーの現像スリーブ融着を起こしやすく、重合法によりトナーを生成する場合には粒度分布の広いトナーが生成する傾向にある。

【0087】本発明に使用される離型剤は溶解度パラメーター（SP）値が、7.6～10.5の範囲であることが好ましい。SP値が、7.6未満の値を示す離型剤は、用いる重合性単量体又はバインダー樹脂との相溶性が乏しく結果的にバインダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、多数枚複写時又はプリント時において該離型剤の現像スリーブへの付着が生じやすく、トナーの帯電量が変化しやすくなる。更に地力ブリ、トナー補給時のトナーの濃度変動も起こしやすいく。SP値が10.5を超える離型剤を用いる場合には、トナーを長期保存した際にトナー同士のブロッキングが発生しやすいく。更に、バインダー樹脂との相溶性が良すぎるため定着時に

において定着部材とトナー間に十分な離型性層が形成しにくく、オフセット現象を起こしやすいく。

【0088】溶解度パラメーター（SP）値は、原子団の加成性を利用したFedorsの方法（Polym. Eng. Sci., 14（2）147（1974））を用いて算出することができる。

【0089】本発明に使用される離型剤は、135℃における溶融粘度は1～300cPsであることが好ましく、更に好ましくは3～50cPsを有する離型剤が特に好ましい。1cPsより低い溶融粘度を有する場合は、非磁性一成分現像方式で塗布ブレード等により現像スリーブにトナー層を薄層コーティングする際、機械的なズリカによりスリーブ汚染を招きやすいく。二成分現像方法においてはキャリア粒子とトナーとを用いて静電荷像を現像する際に、トナーとキャリア粒子間のズリカによりトナーがダメージを生じやすく、外添剤の埋没、トナーの破碎も生じやすいく。300cPsを超える溶融粘度を有する場合には、重合法を用いてトナーを製造する際、重合性単量体組成物の粘度が高くなり、粒度分布のシャープな微小粒径のトナーを得ることが困難となる。

【0090】離型剤の溶融粘度は、HAAKE社製VP-500にてコーンプレート型ローター（PK-1）を用いて測定することができる。

【0091】また、離型剤の針入度は、14以下、好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下が望ましい。針入度が14を超える場合には、感光ドラム表面上にフィルミングが発生し易くなる。尚、針入度の測定は、JIS-K2235に準ずる。

【0092】なお、上記の如き物性を求めるにあたって、離型剤のトナーからの抽出を必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。

【0093】一例を挙げると、所定量のトナーをトルエンにてソックスレー抽出し、得られたトルエン可溶分から溶剤を除去した後、クロロホルム不溶分を得る。

【0094】その後、IR法などにより同定分析をする。

【0095】また、定量に関しては、DSCなどにより定量分析を行う。

【0096】本発明のトナーは、結着樹脂の他に、縮合系樹脂を添加しても良い。縮合系樹脂を添加することで、重合法トナーの場合、造粒性、帯電量の環境安定性、現像性及び転写性を向上させることが可能である。該縮合系樹脂は、重量平均分子量（Mw）が6,000乃至100,000であることが好ましく、より好ましくは6,500乃至85,000、更に好ましくは6,500乃至45,000である。

【0097】縮合系樹脂の重量平均分子量が6,000未満の場合、連続画像出力においてトナー表面の外添剤が耐久によって埋没しやすく、転写性の低下を招きやす

くなる。逆に、重量平均分子量が100,000を超える場合には、重合性単量体に縮合系樹脂を溶解するのに時間を多く費やしてしまう。さらに、重合性単量体組成物の粘度が上昇し、粒径が小さくかつ、粒度分布の揃ったトナーが得にくくなる。

【0098】該縮合系樹脂は、数平均分子量(Mn)が3,000乃至80,000であることが好ましく、より好ましくは3,500乃至60,000、更に好ましくは3,500乃至12,000である。該縮合系樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラム(GPC)における分子量分布のメインピーク値(Mp)が、分子量4,500乃至40,000の領域、より好ましくは分子量6,000乃至30,000の領域に存在することが良い。より好ましくは分子量6,000乃至20,000の領域である。上記範囲外であると重量平均分子量の場合と同様の傾向を示す。

【0099】該縮合系樹脂はMw/Mnが1.2乃至3.0、より好ましくは1.5乃至2.5が良い。Mw/Mnが1.2未満の場合には、トナーの多数枚耐久性及び耐オフセット性が低下し、3.0を超える場合には、低温定着性の面で、範囲内のものよりも、若干劣ってしまう。

【0100】該縮合系樹脂はガラス転移点(Tg)が、50乃至100℃、好ましくは50乃至95℃が良い。より好ましくは55乃至90℃が良い。ガラス転移点が50℃未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。ガラス転移点が100℃を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性が低下する。なお、Tgは中点法により求められる値を示す。

【0101】該縮合系樹脂の酸価(mg KOH/g)は、0.1乃至35、好ましくは3乃至35、より好ましくは4乃至35、さらに好ましくは5乃至30である。酸価が0.1未満の場合には、トナーの帯電量の立ち上がりが遅く、カブリが生じやすくなる。酸価が35を超える場合には、高温高湿下に放置した後のトナーの摩擦帯電特性が変動しやすく、連続画像出力において画像濃度が変動しやすくなる。さらに、縮合系樹脂の酸価が35を超える場合には、縮合系樹脂のポリマー相互間の親和力が強くなるために縮合系樹脂が重合性単量体に溶解しにくくなり、均一な重合性単量体組成物を調製するのに時間がかかるようになる。

【0102】該縮合系樹脂の水酸基価(mg KOH/g)は0.2乃至50、好ましくは5乃至50、より好ましくは7乃至45であるのが良い。水酸基価が0.2未満の場合には、水系媒体中の重合性単量体組成物の粒子の表面に縮合系樹脂の局在化が起こりにくくなる。水酸基価が50を超える場合、最適範囲内のものと比較すると、高温高湿下において放置した後のトナーの帯電特性が若干低くなる傾向が見られ、連続画像出力において画像濃度が変動しやすい。尚、該縮合系樹脂の抽出は

特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。

【0103】本発明においては、縮合系樹脂の酸価(AV₁)と硫黄元素含有重合体の酸価(AV₂)とが、AV₁<AV₂の関係を満たしていることが好ましい。この場合には、湿式法によるトナー粒子の製造時の造粒工程において、水系媒体中で、硫黄元素含有重合体が液滴の最表面に偏在するようになるため、分散安定剤に由来するマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の如き金属との接触機会が増加し、より安定した構造を形成しやすくなり、トナー粒子の内部への分散性がより高まる。

【0104】該縮合系樹脂は、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部用いられることが好ましく、より好ましくは1~15質量部である。

【0105】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂のGPCによる分子量及び分子量分布は以下の方法で測定される。

【0106】40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が10²~10⁷程度のもを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良くとたとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(H XL), G2000H(H XL), G3000H(H XL), G4000H(H XL), G5000H(H XL), G6000H(H XL), G7000H(H XL), TSK guard columnの組み合わせが挙げられる。

【0107】試料は以下のようにして作製する。

【0108】試料をテトラヒドロフラン(THF)中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ボアサイズ0.45~0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマン サイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0109】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂のガラス転移点はDSC測定により求められる。

【0110】DSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0111】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。測定は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度測定10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0112】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂の酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0113】試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価といい、次によって試験を行う。

【0114】(1) 試薬

(a) 溶剤の調製

試料の溶剤としては、エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)を用いる。これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬として0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A: \text{酸価 (mg KOH/g)} \\ B: 0.1 \text{ モル/リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ f: 0.1 \text{ モル/リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター} \\ S: \text{試料 (g)} \end{array} \right\}$$

【0118】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂の水酸基価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0119】試料1gを規定の方法によってアセチル化するとき水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を水酸基価といい、つぎの試薬、操作および計算式によって試験を行う。

【0120】(1) 試薬

(a) アセチル化試薬の調製

無水酢酸25mlをメスフラスコ100mlに入れ、ピリジンを加えて全量を100mlにし、十分に振りまぜる。(場合によっては、ピリジンを追加しても良い)。アセチル化試薬は、湿気、炭酸ガスおよび酸の蒸気に触れないようにし、褐色びんに保存する。

(b) フェノールフタレイン溶液の調製

フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) 0.2モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製
水酸化カリウム35gをできるだけ少量の水に溶かし、エチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットル

コール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフタレイン溶液の調製

フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) 0.1モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製

水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2~3日放置後ろ過する。標定はJISK 8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0115】(2) 操作

試料1~20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これを0.1モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

【0116】(3) 計算式 つぎの式によって酸価を算出する。

【0117】

【外11】

とし、2~3日放置後ろ過する。標定はJISK 8006によって行う。

【0121】(2) 操作 試料0.5~20gを丸底フラスコに正しくはかりとり、これにアセチル化試薬5mlを正しく加える。フラスコの口に小さな漏斗をかけ、95~100℃のグリセリン浴中に底部約1cmを浸して加熱する。このときフラスコの首が浴の熱をうけて温度の上がるのを防ぐために、中に丸い穴をあけた厚紙の円盤をフラスコの首の付け根にかぶせる。1時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後漏斗から水1mlを加えて振り動かして無水酢酸を分解する。さらに分解を完全にするため、再びフラスコをグリセリン浴中で10分間加熱し、放冷後、エチルアルコール5mlで漏斗およびフラスコの壁を洗い、フェノールフタレイン溶液を指示薬として0.2モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定する。なお、本試験と並行して空試験を行う。場合によっては、指示薬としてKOH-T HF溶液にしても構わない。

【0122】(3) 計算式 つぎの式によって水酸基価を算出する。

【0123】

【外12】

$$A = \frac{(B - C) \times f \times 28.05}{S} + D$$

$$\left(\begin{array}{l} A: \text{水酸基価 (mg KOH/g)} \\ B: \text{空試験の0.5モル/リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ C: \text{本試験の0.5モル/リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ f: \text{0.5モル/リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター} \\ S: \text{試料 (g)} \\ D: \text{酸価 (mg KOH/g)} \end{array} \right)$$

【0124】本発明の縮合系樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、セルロースの如き樹脂を用いることができる。より好ましくは材料の多様性からポリエステルが望まれる。

【0125】該縮合系樹脂として用いられるポリエステル及び該離型剤として用いられるエステルワックスの製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル不可反応に代表されるエステル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化物とアルコール化合物からの反応、エステル交換反応で製造される。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

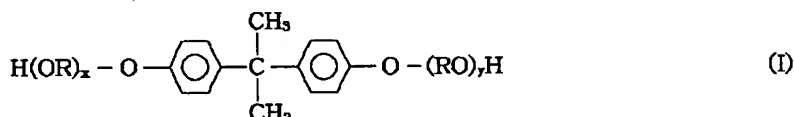
【0126】特に好ましい製造方法は、原料の多様性、反応のしやすさからカルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応である。

【0127】縮合系樹脂としてポリエステルを用いる際のポリエステルの組成について以下に説明する。

【0128】ポリエステルは、全成分中45～55mol%がアルコール成分であり、55～45mol%が酸成分であることが好ましい。

【0129】アルコール成分としては、エチルグリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記式(1)

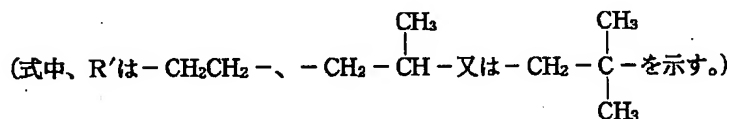
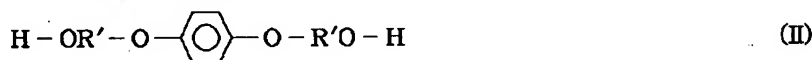
【外13】



【0130】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x, yはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2～10を示す。)で示されるビスフェノ

一誘導体、又は下記式

【外14】



【0131】で示されるジオールの如きジオール類が挙げられる。

【0132】2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ジフェニル-P・P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-P・P'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ジフェノキシエタン-P・P'-ジカルボン酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グリタル酸、シクロヘキサンジカル

ボン酸、トリエチレンジカルボン酸、マロン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。

【0133】特に好ましいアルコール成分としては前記(1)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、n-ドデセニルコハク酸、又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸

の如きジカルボン酸が挙げられる。

【0134】該縮合系樹脂は、2価のジカルボン酸及び2価のジオールから合成することにより得ることが可能であるが、場合により、3価以上のポリカルボン酸又はポリオールを本発明に悪影響を与えない範囲で少量使用しても良い。

【0135】3価以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

【0136】3価以上のポリオールとしては、スルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-メタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0137】本発明のトナーは、荷電制御剤を使用しても良い。

【0138】トナーを負荷電性に制御する荷電制御剤としては、下記の物質が挙げられる。例えば、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、けい素化合物、ノンメタルカルボン酸系化合物及びその誘導体が挙げられる。

【0139】又、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、下記の物質がある。例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単

独或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0140】荷電制御剤は、トナー中の結着樹脂100質量部当り、0.01乃至20質量部、より好ましくは0.5乃至10質量部となる様に含有させるのが良い。

【0141】本発明のトナーは、着色剤を含有している。黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0142】イエロー着色剤としては、顔料系としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 138, 139, 147, 148, 150, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191:1, 191, 192, 193, 199が好適に用いられる。染料系としては、例えば、C. I. solvent Yellow 33, 56, 79, 82, 93, 112, 162, 163, C. I. disperse Yellow 42, 64, 201, 211が挙げられる。

【0143】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 254, C. I. Pigment Bio Red 19が特に好ましい。

【0144】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. Pigment Blue 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66が特に好適に利用される。

【0145】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は結着樹脂100質量部に対し1乃至20質量部となる様に添加して用いられる。

【0146】さらに本発明のトナーは磁性体を含有させ

磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性体は着色剤の役割をかねることできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルの如き金属、或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムの如き金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0147】本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤を挙げることができる。

【0148】これらの磁性体は平均粒子が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては結着樹脂100質量部に対し20～200質量部、特に好ましくは40～150質量部となる様に含有させるのが良い。

【0149】 796 kA/m (10kエルステッド)印加での磁気特性が保磁力(H_c) $1.59\sim 23.9\text{ kA/m}$ (20～300エルステッド)、飽和磁化(σ_s) $50\sim 200\text{ emu/g}$ 、残留磁化(σ_r) $2\sim 20\text{ emu/g}$ の磁性体が好ましい。

【0150】本発明においては、トナーにおける各種の特性向上を目的とした外添剤が用いられる。外添剤としては、耐久性の点から、トナーの体積平均径の $1/5$ 以下の粒径であるものが好ましい。添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナーの表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした外添剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0151】流動性付与剤としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ハイドロタルサイトの如き金属酸化物、カーボンブラック、フッ化カーボンが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0152】研磨剤としては、チタン酸ストロンチウ

ム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物、窒化ケイ素の如き窒化物、炭化ケイ素の如き炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩が挙げられる。

【0153】滑剤としては、フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩が挙げられる。

【0154】荷電制御性粒子としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの如き金属酸化物、カーボンブラックが挙げられる。

【0155】これら外添剤は、トナー粒子100質量部に対し、 $0.1\sim 10$ 質量部が用いられ、好ましくは、 $0.1\sim 5$ 質量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても良く、また複数を併用しても良い。

【0156】本発明のトナーは、凝集度が $1\sim 50\%$ 、より好ましくは $1\sim 30\%$ 、更には $4\sim 30\%$ 、特に $4\sim 20\%$ であることが現像性の点で好ましい。トナーの凝集度は、値が小さい場合にはトナーの流動性が高く、値が大きい場合にはトナーの流動性が低いと判断される。トナーの凝集度は、以下の方法で測定される。

【0157】パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）の振動篩機を用い、振動台に目開き $33\mu\text{m}$ (40 mesh)、 $77\mu\text{m}$ (200 mesh)、 $154\mu\text{m}$ (100 mesh)の篩を目開の狭い順に重ねる様に、即ち、目開き $154\mu\text{m}$ の篩が最上位となる様に、下から目開き $33\mu\text{m}$ の篩、目開き $77\mu\text{m}$ の篩、目開き $154\mu\text{m}$ の篩の順に重ねてセットする。このセットした目開き $154\mu\text{m}$ の篩上に試料を乗せ、振動台への入力電圧が 15 V になる様にし、その際の振動台の振幅が $60\sim 90\mu\text{m}$ の範囲に入る様に調整し、約25秒間振動を加え、その後、各篩上に残った試料の重量を測定し、下式に基づき凝集度を得る。凝集度の値が小さい程、トナーの流動性は高い。なお、サンプル量は 5 g とし、常温常湿環境 ($20^\circ\text{C}/60\%\text{RH}$) 下に7日間放置させものを測定する。

【0158】

【外15】

$$\begin{aligned} \text{凝集度}(\%) = & \frac{\text{目開き}154\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}}{5\text{g}} \times 100 \\ & + \frac{\text{目開き}77\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}}{5\text{g}} \times 100 \times 0.6 \\ & + \frac{\text{目開き}33\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}}{5\text{g}} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

【0159】本発明のトナーのガラス転移点(T_g)は 40 乃至 90°C 、好ましくは 50 乃至 80°C が良い。より好ましくは 50 乃至 70°C が良い。ガラス転移点が 4

0°C 未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。ガラス転移点が 90°C を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロジェクター

用フィルムの透過画像の透明性が低下する。

【0160】また本発明のトナーは、DSC測定による吸熱ピークの半値幅が、14℃以下、好ましくは、7℃以下、さらに好ましくは4℃以下であることが好ましい。半値幅が14℃を超える場合には、連続画像出力の際に、静電荷像保持体を含めた周辺部材への汚染を招き、均一性の良好な画像が得られない。

【0161】本発明のトナーのガラス転移点、半値幅の測定も上述のDSC測定と同様にして求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0162】トナー中の結着樹脂のTHF不溶分の含有量は、90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、最も好ましくは65質量%以下が好ましい。混練工程が加わるものに関しては30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、最も好ましくは15質量%以下であることが好ましい。

【0163】結着樹脂のTHF不溶分とは、THF溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を示す。結着樹脂のTHF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0164】結着樹脂約1gを秤量し（ W_1 g）、円筒用紙（例えば東洋用紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、THF溶媒としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出しTHF溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥しTHF可溶樹脂成分量を秤量する（ W_2 g）。結着樹脂のTHF不溶分は下記式から算出される。

【0165】

【外16】

$$\text{結着樹脂のTHF不溶分（質量\%）} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

【0166】本発明のトナーは、前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径—円形度スキヤットグラムにおいて、円相当個数平均径D1（ μm ）は2乃至10 μm であることが好ましく、且つ、該トナーの平均円形度が0.920乃至0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることが好ましい。より好ましくは平均円形度が0.950乃至0.995で、円形度標準偏差値が0.035未満であることが良い。さらに好ましくは平均円形度が0.970乃至0.995で、円形度標準偏差が0.015乃至0.035未満であることが望まれる。また、円形度0.950未満のトナーの含有量が15個数%以下であることが好ましい。さらに、円相当個数平均径の標準偏差を円相当個数平均径で割った個数変動係数は、0.35以下、特に0.30以下が好ましい。

【0167】円相当個数平均径が2乃至10 μm であるトナーは、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパタ

ーンの現像での再現性に優れたものである。しかし、一般にトナーを小粒径化すると必然的に微小粒子のトナーの存在率が高くなる為、トナーを均一に帯電させることが困難となり画像カブリを生じるばかりか、静電潜像担持体表面や現像剤担持体への付着力が高くなり、結果として現像特性の低下が生じてしまいやすい。

【0168】しかし、トナーの円形度頻度分布の平均円形度を0.920乃至0.995、好ましくは0.950乃至0.995、より好ましくは0.970乃至0.995とすることにより、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に現像能力も格段に向上する。

【0169】又、本発明のトナーは、円形度標準偏差が0.040未満、好ましくは0.035未満とすることにより、現像性に関する問題を大幅に改善することが出来る。

【0170】その理由としては、この様な円形度標準偏差を有するトナーは、各々のトナーの帯電特性が均一に近い為、トナー層厚規制部材や現像剤担持体から均一、且つ、良好な摩擦帯電付与とトナーの搬送力を受けことが出来る為、現像剤担持体上のトナー帯電量やトナーコート量を適切なものとする事が可能となるからだと考えている。

【0171】本発明の如き硫黄元素含有重合体を含んでおり、かつ特定の元素を含有するトナーが、上記の円形度の分布を有することで、常温常湿環境下だけでなく、低温低湿から高温高湿といったあらゆる環境下において、上記円形度に入らないトナーよりも帯電性及び転写性がさらに改善されるため、ベタ部、ライン部の現像効率や転写効率が向上し、均一性の高い画像が得られる。この理由は、硫黄元素含有重合体を含み特定元素を含有するトナー構成とすることで、吸湿性に関する影響を受けず、電荷リークにも優れ、環境依存性に有利になることに加え、円形度分布の規定により、さらにトナーの帯電量分布の均一化が促進されたことによる効果ではないかと考えている。

【0172】上記の如き形状を有するトナーは、デジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合や、中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラー画像形成の際に非常に有効で、画像形成装置とマッチングも良好なものとなる。

【0173】本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子社製フロー式粒子像分析装置FPIA-1000を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度を下式により求め、さらに下式で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【0174】

【外17】

円形度 = $\frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}}$

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \sum_{i=1}^n (c_i / m)$$

$$\text{円形度標準偏差 } SDc = \left[\sum_{i=1}^n (\bar{c} - c_i)^2 / m \right]^{1/2}$$

【0175】なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差値の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.400～1.000の範囲を0.010間隔で、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満・・・0.990以上1.000未満及び1.000の如くに61分割し、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度及び円形度標

準偏差の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視できる程度であり、本発明においては、算出時間の短絡化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の概念を利用し、一部変更したこの様な算出法を用いても良い。

【0176】又、円相当個数平均径(D1)とは、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を表し、粒度分布の分割点*i*での粒径(中心値)を*d_i*、頻度を*f_i*とすると下式の如く表される。

【0177】

【外18】

$$\text{円相当個数平均径 } D1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n f_i$$

【0178】本発明における粒度分布の分割点は、下表に示されるとおりである。

【0179】

【表1】

| 粒径範囲 (μm) | 粒径範囲 (μm) | 粒径範囲 (μm) | 粒径範囲 (μm) |
|-----------|-------------|-------------|---------------|
| 0.60~0.61 | 3.09~3.18 | 16.93~16.40 | 82.15~84.55 |
| 0.61~0.63 | 3.18~3.27 | 16.40~16.88 | 84.55~87.01 |
| 0.63~0.65 | 3.27~3.37 | 16.88~17.37 | 87.01~89.55 |
| 0.65~0.67 | 3.37~3.46 | 17.37~17.88 | 89.55~92.17 |
| 0.67~0.69 | 3.46~3.57 | 17.88~18.40 | 92.17~94.86 |
| 0.69~0.71 | 3.57~3.67 | 18.40~18.94 | 94.86~97.63 |
| 0.71~0.73 | 3.67~3.78 | 18.94~19.49 | 97.63~100.48 |
| 0.73~0.75 | 3.78~3.89 | 19.49~20.06 | 100.48~103.41 |
| 0.75~0.77 | 3.89~4.00 | 20.06~20.65 | 103.41~106.43 |
| 0.77~0.80 | 4.00~4.12 | 20.65~21.25 | 106.43~109.53 |
| 0.80~0.82 | 4.12~4.24 | 21.25~21.87 | 109.53~112.73 |
| 0.82~0.84 | 4.24~4.36 | 21.87~22.51 | 112.73~116.02 |
| 0.84~0.87 | 4.36~4.49 | 22.51~23.16 | 116.02~119.41 |
| 0.87~0.89 | 4.49~4.62 | 23.16~23.84 | 119.41~122.89 |
| 0.89~0.92 | 4.62~4.76 | 23.84~24.54 | 122.89~126.48 |
| 0.92~0.95 | 4.76~4.90 | 24.54~25.25 | 126.48~130.17 |
| 0.95~0.97 | 4.90~5.04 | 25.25~25.99 | 130.17~133.97 |
| 0.97~1.00 | 5.04~5.19 | 25.99~26.75 | 133.97~137.88 |
| 1.00~1.03 | 5.19~5.34 | 26.75~27.53 | 137.88~141.90 |
| 1.03~1.06 | 5.34~5.49 | 27.53~28.33 | 141.90~146.05 |
| 1.06~1.09 | 5.49~5.65 | 28.33~29.16 | 146.05~150.31 |
| 1.09~1.12 | 5.65~5.82 | 29.16~30.01 | 150.31~154.70 |
| 1.12~1.16 | 5.82~5.99 | 30.01~30.89 | 154.70~159.21 |
| 1.16~1.19 | 5.99~6.16 | 30.89~31.79 | 159.21~163.86 |
| 1.19~1.23 | 6.16~6.34 | 31.79~32.72 | 163.86~168.64 |
| 1.23~1.26 | 6.34~6.53 | 32.72~33.67 | 168.64~173.56 |
| 1.26~1.30 | 6.53~6.72 | 33.67~34.65 | 173.56~178.63 |
| 1.30~1.34 | 6.72~6.92 | 34.65~35.67 | 178.63~183.84 |
| 1.34~1.38 | 6.92~7.12 | 35.67~36.71 | 183.84~189.21 |
| 1.38~1.42 | 7.12~7.33 | 36.71~37.78 | 189.21~194.73 |
| 1.42~1.46 | 7.33~7.54 | 37.78~38.88 | 194.73~200.41 |
| 1.46~1.50 | 7.54~7.76 | 38.88~40.02 | 200.41~206.26 |
| 1.50~1.55 | 7.76~7.99 | 40.02~41.18 | 206.26~212.28 |
| 1.55~1.59 | 7.99~8.22 | 41.18~42.39 | 212.28~218.48 |
| 1.59~1.64 | 8.22~8.46 | 42.39~43.62 | 218.48~224.86 |
| 1.64~1.69 | 8.46~8.71 | 43.62~44.90 | 224.86~231.42 |
| 1.69~1.73 | 8.71~8.96 | 44.90~46.21 | 231.42~238.17 |
| 1.73~1.79 | 8.96~9.22 | 46.21~47.56 | 238.17~245.12 |
| 1.79~1.84 | 9.22~9.49 | 47.56~48.94 | 245.12~252.28 |
| 1.84~1.89 | 9.49~9.77 | 48.94~50.37 | 252.28~259.64 |
| 1.89~1.95 | 9.77~10.05 | 50.37~51.84 | 259.64~267.22 |
| 1.95~2.00 | 10.05~10.35 | 51.84~53.36 | 267.22~275.02 |
| 2.00~2.06 | 10.35~10.65 | 53.36~54.91 | 275.02~283.05 |
| 2.06~2.12 | 10.65~10.96 | 54.91~56.52 | 283.05~291.31 |
| 2.12~2.18 | 10.96~11.28 | 56.52~58.17 | 291.31~299.81 |
| 2.18~2.25 | 11.28~11.61 | 58.17~59.86 | 299.81~308.56 |
| 2.25~2.31 | 11.61~11.95 | 59.86~61.61 | 308.56~317.56 |
| 2.31~2.38 | 11.95~12.30 | 61.61~63.41 | 317.56~326.83 |
| 2.38~2.45 | 12.30~12.66 | 63.41~65.26 | 326.83~336.37 |
| 2.45~2.52 | 12.66~13.03 | 65.26~67.16 | 336.37~346.19 |
| 2.52~2.60 | 13.03~13.41 | 67.16~69.12 | 346.19~356.29 |
| 2.60~2.67 | 13.41~13.80 | 69.12~71.14 | 356.29~366.69 |
| 2.67~2.75 | 13.80~14.20 | 71.14~73.22 | 366.69~377.40 |
| 2.75~2.83 | 14.20~14.62 | 73.22~75.36 | 377.40~388.41 |
| 2.83~2.91 | 14.62~15.04 | 75.36~77.56 | 388.41~400.00 |
| 2.91~3.00 | 15.04~15.48 | 77.56~79.82 | |
| 3.00~3.09 | 15.48~15.93 | 79.82~82.15 | |

*) 粒径範囲の上限は、その数値を含まず、「未満」を表わす。

【0180】円形度及び円相当径の具体的な測定方法としては、ノニオン型界面活性剤約0.1mgを溶解している水10mlにトナー約5mgを分散させ分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000~20000個/μlとして、上記フロー式粒子像測定装置を用い、0.60μm以上159.21μm未満の円相当径を有する粒子の円形度分布を測定する。

【0181】測定の概略は、東亜医用電子社(株)発行のFPIA-1000のカatalog(1995年6月版)、測定装置の操作マニュアル及び特開平8-136

439号公報に記載されているが、以下の通りである。

【0182】試料分散液は、フラットで扁平な透明フローセル(厚み約200μm)の流路(流れ方向に沿って広がっている)を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するように、ストロボとCCDカメラが、フローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために1/30秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子は、フローセルに平行な一定範囲を有する2次元画像として撮影される。それぞれの粒子の2次元画

像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。それぞれの粒子の2次元画像の投影面積及び投影像の周囲長から上記の円形度算出式を用いて各粒子の円形度を算出する。

【0183】本発明における「円形度」とは、トナー粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合1.000を示し、トナー形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0184】一般にトナー形状が不定形であるものは、トナー凸部、又は、凹部での帯電均一性が低く、さらに、不定形でもあるために静電潜像担持体とトナーとの接触面積が増加することにより、トナー付着力が高くなり、結果として転写残トナーの増加を招く。

【0185】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、さらに測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型(エスエムテ社製)に振動子として5のチタン合金チップを装着したものを、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上にならないように適宜冷却する。

【0186】該分散液濃度を、測定時のトナー濃度が3000~1万個/ μ lとなるように再調整し、前記装置を用いてトナーを1000個以上計測する。計測後、このデータを用いてトナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0187】次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。

【0188】本発明のトナーを製造する方法としては、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法によるトナー化；単量体には可溶で水溶性重合開始剤の存在下で直接重合させてトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法によるトナー化；マイクロカプセル製法のような界面重合法、in site重合法によるトナー化；コアセルベーション法によるトナー化；特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様な少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法によるトナー化；単分散を特徴とする分散重合法によるトナー化；非水溶性有機溶媒に必要な樹脂類を溶解させた後水中でトナー化する乳化分散法によるトナー化；さらに加圧ニーダーやエクストルーダー、或いはメディア分散機等を用いてトナー成分を混練、均一に分散せしめた後、冷却し、混練物を機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させて所望のトナー粒径に微粉砕し、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめて

トナーを製造する粉砕法、さらに粉砕法で得られたトナーを溶媒中で加熱等により球形化处理しトナーを得る方法が挙げられる。

【0189】中でも、懸濁重合法、会合重合法、乳化分散法によるトナーの製造が好ましい。

【0190】さらに好ましくは小粒径のトナーが容易に得られる懸濁重合方法が望まれる。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。

【0191】トナーの製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナーを製造することが可能である。単量体中に離型剤、着色剤、硫黄元素含有重合体、重合開始剤、架橋剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム又は燐を含有する分散安定剤を有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーにより分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナーのサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50~95℃(好ましくは55~85℃)の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、必要に応じpHを変更しても良い。更に、定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0192】造粒中の水系媒体中のpHは特に制約は受けないが、好ましくは、pH4.5~13.0、更に好ましくは4.5~12.0、特に好ましくは4.5~11.0、最も好ましくは4.5~7.5である。pHが4.5未満の場合は分散安定剤の一部に溶解が起こり、分散安定化が困難になり、造粒出来なくなることがある。またpHが13.0を超える場合はトナー中に添加されている成分が分解されてしまうことがあり、十分な帯電能力が発揮出来なくなることがある。造粒を酸性領域で行った場合には、分散安定剤が由来する金属のトナー中における含有量が過剰となるのを抑制することができ、本発明の規定を満たすようなトナーが得られやすくなる。

【0193】また、トナー粒子の洗浄をpH3以下、より好ましくは、pH1.5以下の酸を用いて行うことが好ましい。トナー粒子の洗浄を酸で行うことにより、トナー粒子表面に存在する分散安定剤を低減することが

きる。洗浄に用いる酸としては、特に限定されるものではなく、塩酸、硫酸の如き無機酸を用いることができる。

【0194】本発明に用いられる分散安定剤としては、リン酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ヒドロキシアパタイトが挙げられる。

【0195】又、分散安定剤としては、少なくともマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、燐のいずれかが含まれているものが用いられるが、好ましくは、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、燐のいずれかが含まれていることが望まれる。

【0196】上記分散安定剤に有機系化合物、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンを併用しても構わない。

【0197】これら分散安定剤は、重合性単量体100質量部に対して0.01~2.0質量部を使用することが好ましい。

【0198】さらに、これら分散安定剤の微細化のため0.001~0.1質量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0199】本発明のトナーを重合法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いられる。

【0200】該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $tert$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 iso -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 iso -ブチルアクリレート、 $tert$ -ブチルアクリレ-

ト、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 iso -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 iso -ブチルメタクリレート、 $tert$ -ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -オクチルメタクリレート、 n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0201】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテルが挙げられる。

【0202】本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独或いは、2種以上組み合わせ、又は、

上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせて使用する。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0203】上記した重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び／又は水溶性開始剤が用いられる。例えば、油溶性開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、トールチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、トールチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、トールチルヒドロパーオキシド、ジ-トールチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドの如きパーオキシド系開始剤が挙げられる。

【0204】水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

【0205】本発明においては、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0206】また本発明においては、架橋剤を用いて架橋を有する樹脂とすることもでき、架橋剤として、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0207】本発明のトナーは、一成分系現像剤用のトナーとして使用することも可能であり、キャリア粒子を有する二成分系現像剤用のトナーとしても使用可能である。

【0208】一成分系現像剤として用い、磁性体をトナー中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリ-

ーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電スリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0209】二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーとキャリアとを混合して現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる元素単独又は複合フェライト状態で構成される。磁性キャリアの形状として、球状、扁平又は不定形があり、そのいずれのものも用いることができる。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造(たとえば表面凹凸性)をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

【0210】上記キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて、該溶液又は懸濁液をキャリアに塗布し付着せしめる方法、単に樹脂粉末とキャリア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

【0211】キャリア粒子表面の被覆物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは単独或は複数で用いられる。

【0212】キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の79.6 kA/m(1 kエルステッド)における磁化の強さ(σ 1000)は30乃至300 emu/cm³であることが好ましい。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250 emu/cm³であることがよい。300 emu/cm³より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。逆に、30 emu/cm³未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0213】キャリア形状は丸さの度合いを示すSF-1が180以下、凹凸の度合いを示すSF-2が250以下であることが好ましい。SF-1、SF-2は以下の式にて定義され、ニレコ社製のLuzex IIIにて測

定される。

【0214】

【外19】

$$SF-1 = \frac{(\text{キャリアの最大長})^2}{\text{キャリアの投影面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(\text{キャリアの周辺長})^2}{\text{キャリアの投影面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0215】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0216】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0217】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図3に示すような現像手段37を用いて画像形成方法に適用することができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが静電荷像保持体（例えば、感光体ドラム）33に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）31と感光体ドラム33の距離（S-D間距離）Bは100～1000μmであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100μmより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000μmを超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。トナー41は、逐次現像器へ供給され、攪拌手段35及び36でキャリアと混合され、固定磁石34を内包している現像スリーブ31まで搬送される。

【0218】交番電界のピーク間の電圧は500～5000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0219】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0220】コントラスト電位としては、十分画像濃度が得るように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0221】周波数が500Hzにより低いとプロセス

スピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0222】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ31上の磁気ブラシの感光体ドラム33との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックিংが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材32と現像スリーブ31との距離Aを調整したり、現像スリーブ31と感光体ドラム33との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0223】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明のトナーを用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0224】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下が抑制され、本発明の効果が十分に発揮できる。

【0225】静電像保持体33上のトナー画像は、コロナ帯電器の如き転写手段43により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ46及び加圧ローラ45を有する加熱加圧定着手段によって定着され、転写材に定着画像が形成される。静電荷像保持体33上の転写残トナーは、クリーニングブレードの如きクリーニング手段44で静電像保持体33から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電荷像保持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。

【0226】良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われる様に配置された画像形成装置を用いることで引き締まった画像を得ることができる。

【0227】マルチカラー又はフルカラー画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置の一例を図4を参照しながら説明する。

【0228】図4に示されるカラー電子写真装置は、装

的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0255】中間転写体及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10～40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付けを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0256】転写手段57は中間転写体55と等速度或いは周速度に差をつけて回転させる。転写材56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に転写手段57にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

【0257】転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧が±0.2～±10kVである。

【0258】例えば、転写ローラの導電性弾性層57bはカーボンの如き導電材を分散させたポリウレタン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体(EPDM)といった体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金57aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2～±10kVが好ましい。

【0259】次いで転写材56は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを基本構成とする定着器60へ搬送され、加熱ローラと加圧ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0260】次に、一成分系現像方法について説明する。本発明のトナーは磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法の如き一成分現像方法に適用し得る。磁性一成分現像方法について、図6を参照しながら説明する。

【0261】図6において、現像剤担持体(現像スリーブ)63の略右半周面はトナー容器64内のトナー溜りに常時接触していて、その現像スリーブ63面近傍のトナーTが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発生手段6

5の磁力で及び/又は静電気力により付着保持される。現像スリーブ63が回転駆動されるとそのスリーブ面の磁性トナー層が規制部材66の位置を通過する過程で略均一な厚さの薄層 T_1 として形成される。磁性トナーの帯電は主として現像スリーブ63の回転に伴うスリーブ面との摩擦接触によりなされ、現像スリーブ63上の上記磁性トナー薄層は現像スリーブ63の回転に伴い静電荷像保持体67側へ回転し、静電荷像保持体67と現像スリーブ63の最接近部である現像領域部Aを通過する。この通過過程で現像スリーブ63面側の磁性トナー薄層の磁性トナーがバイアス印加手段68により静電荷像保持体67と現像スリーブ63間に印加した直流と交流電圧による直流と交流電界により飛翔し、現像領域部Aの静電荷像保持体67面と、現像スリーブ63面との間(間隙 α)を往復運動する。最終的には現像スリーブ63側の磁性トナーが静電荷像保持体67面の表面に潜像の電位パターンに応じて選択的に移行付着してトナー像 T_2 が順次に形成される。現像領域部Aを通過して、磁性トナーが選択的に消費された現像スリーブ面はトナー容器64のトナー溜りへ再回転することにより磁性トナーの再供給を受け、現像領域部Aへ現像スリーブ63の磁性トナー薄層 T_1 面が移送され、繰り返して現像工程が行われる。図6において用いられるトナー薄層化手段としての規制部材66は、スリーブと一定の間隙をおいて配置される金属ブレード、磁性ブレードの如きドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代わりに、金属、樹脂、セラミック製のローラを用いても良い。さらにトナー薄層化規制部材として現像スリーブ(現像剤担持体)表面に弾性力で当接する弾性ブレード、弾性ローラを用いても良い。弾性ブレード又は、弾性ローラを形成する材料としては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体; ポリエチレンテフタレート(PTFE)の如き合成樹脂弾性体; ステンレス、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。それらの複合体であっても良い。好ましくは、スリーブ当接部分はゴム弾性体あるいは樹脂弾性体が良い。

【0262】弾性ブレードを使用する場合の例を図7に示す。

【0263】弾性ブレード70上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側を弾性ブレード70の弾性に抗して現像剤担持体(現像スリーブ)79の順方向或いは逆方向にたわめ状態にして弾性ブレード70の内面側(逆方向の場合には外面側)を現像スリーブ79の表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置によると、環境の変動に対してもより安定に薄く、緻密なトナー層が得られる。

【0264】弾性ブレードを使用する場合、現像スリーブ、弾性ブレード表面にトナーが融着しやすいが、本発明トナーは離型性に優れ摩擦耐電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0265】磁性一成分現像方法の場合、弾性ブレード70と現像スリーブ79との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、 0.1 kg/m 以上、好ましくは $0.3\sim 25\text{ kg/m}$ 、更に好ましくは $0.5\sim 12\text{ kg/m}$ が好ましい。静電荷像保持体78と現像スリーブ79とは接触していても良いが、好ましくは静電荷像保持体78と現像スリーブ79との間隙 α は、 $50\sim 500\mu\text{m}$ に設定される。現像スリーブ79上の磁性トナー層の層厚は、静電荷像保持体78と現像スリーブ79との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合により磁性トナー層を構成する磁性トナーの多数の穂のうち、一部は静電荷像保持体78に接する程度に磁性トナー層の層厚を規制してもよい。現像スリーブ79は、静電荷像保持体78に対し、 $100\sim 200\%$ の周速で回転される。バイアス印加手段76による交番バイアス電圧は、ピークツーピークで 0.1 kV 以上、好ましくは $0.2\sim 3.0\text{ kV}$ 、更に好ましくは $0.3\sim 2.0\text{ kV}$ で用いるのが良い。交番バイアス周波数は、 $0.5\sim 5.0\text{ kHz}$ 、好ましくは $1.0\sim 3.0\text{ kHz}$ 、更に好ましくは $1.5\sim 3.0\text{ kHz}$ で用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波の如き波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0266】次に非磁性一成分現像を行う場合の現像方法の一例を図8を参照しながら説明する。

【0267】85は静電荷像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。84は現像剤担持体（現像スリーブ）であり、アルミニウムあるいはステンレスの如き非磁性スリーブからなる。現像スリーブ84はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズの如き球形粒子を吹きつけて均一に粗したもののや、鏡面処理したものの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。トナーTはホッパー81に貯蔵されており、トナー塗布ローラ82によって現像スリーブ82上へ供給される。トナー塗布ローラ82として、例えば軟質ポリウレタンフォームの如き多孔質弾性体の発泡材より成るローラが好ましく用いられる。該ローラを現像スリーブ84に対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ84上へのトナー供給と共に、現像スリーブ84上の現像後のトナー（未現像トナー）のはき取りをも行う。この際、トナー塗布ローラ82の現像スリーブ84への当接幅（nip幅）は、トナーの供給及びはき取りのバランスを考慮すると、 $2.0\sim 10.0\text{ mm}$ が好ましく、 $4.0\sim 6.0\text{ mm}$ がより好ましい。トナーに対しストレスが付与され、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ84、トナー塗布ローラ82へトナーの融着、固着が生じやすくなるが、本発明のトナーは、流動性、離型

性に優れ、耐久安定性を有しているので、図8に示す現像器においても好ましく用いられる。また、トナー塗布ローラ82のかわりに、ナイロン、レーヨンの如き樹脂繊維より成るブラシローラを用いてもよい。図8に示す現像方法は、非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効である。現像スリーブ84上に供給されたトナーは規制部材83によって薄層かつ均一に塗布される。トナー規制部材83は、弾性ブレード又は弾性ローラで現像スリーブ84表面にトナーを圧接塗布する方法は特に好ましい。弾性ブレード又は弾性ローラは、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。トナー規制部材83は、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン樹脂、アクリル系樹脂の如き有機樹脂層をトナー規制部材83に設けても良い。

【0268】該弾性ブレード又は弾性ローラと現像スリーブ84との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として $0.1\sim 25\text{ kg/m}$ 、好ましくは $0.5\sim 12\text{ kg/m}$ が有効であり、当接圧力を $0.1\sim 25\text{ kg/m}$ に調整することで、トナーの凝集を効果的にほぐすことが可能になり、またトナーの摩擦帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。ブレードにより現像スリーブ84上にトナーを薄層コートする系においては、特に非磁性一成分現像方法においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ84は静電荷像保持体85に対し、 $100\sim 300\%$ の周速で回転される。好ましくは $120\sim 250\%$ の周速で回転される。

【0269】現像スリーブ84と静電荷像保持体85とは、接触させて配置しても、非接触として配置しても良い。非接触で配置する場合には、現像スリーブ84上のトナー層の厚さを現像スリーブ84と静電荷像保持体85との間隙 α よりも小さくし、この間隙に交番電界を形成することが好ましく、間隙 α としては $50\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。バイアス電源86により現像スリーブ84に交番電場または交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ84上から静電荷像保持体85上へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0270】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明に何ら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明のない場合は「質量部」である。

【0271】〔硫黄元素含有重合体1の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、ス

チレン470部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキシド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体1を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=20000$ 、揮発分1%以下、 $T_g=65$ 度、残存モノマー=900ppmであった。

【0272】尚、得られた硫黄元素含有重合体1の酸価は、20mg KOH/gであった。また、以下の硫黄元素含有重合体2~8の酸価は、18~25mg KOH/gであった。

【0273】〔硫黄元素含有重合体2の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、スチレン470部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキシド12部仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体2を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=36000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=65$ ℃、残存モノマー=900ppmであった。

【0274】〔硫黄元素含有重合体3の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン550部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸50部、ラウリルパーオキシド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体3を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=40000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=98$ ℃、残存モノマー=900ppmであった。

【0275】〔硫黄元素含有重合体4の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン470部、メタクリルスルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキシド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体4を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=22000$ 、揮発分1%以下、残存モノマー=800ppmであった。

【0276】〔硫黄元素含有重合体5の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、ス

チレン470部、メタクリルスルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキシド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体5を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=40000$ 、揮発分1%以下、残存モノマー=800ppmであった。

【0277】〔硫黄元素含有重合体6の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、水酸化カリウム20部、スチレン470部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキシド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体6を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=19000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=65$ ℃、残存モノマー=900ppmであった。

【0278】〔硫黄元素含有重合体7の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン520部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20部、アクリル酸-2-エチルヘキシル60部、ラウリルパーオキシド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下60℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、50℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体7を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=45000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=76$ ℃、残存モノマー=200ppmであった。

【0279】〔硫黄元素含有重合体8の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン540部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸12部、アクリル酸-2-エチルヘキシル48部、ラウリルパーオキシド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下60℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、50℃で減圧乾燥後、ハンマーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体8を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=48000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=81$ ℃、残存モノマー=200ppmであった。

【0280】〔実施例1〕

分散媒

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに10%塩酸を4.5質量部投入し、 N_2 パージしながら65℃で60分保温した。TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12

000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水10質量部に8質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調

重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤 (C. I. pigment Red 57=1/1)
- ・硫黄元素含有重合体1

上記材料をアトライター分散機 (三井三池化工機株式会社) に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体

- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・縮合系樹脂 (飽和ポリエステル (イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)
- ・離型剤 (No. 8)
- ・架橋剤 (ジビニルベンゼン)

を加えた。

【0283】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0284】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ パージ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0285】重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=1以下とした状態で2時間攪拌しながら、再洗浄する。上記と同様にそのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄し、充分通気をした後、乾燥して風力分級しマゼンタ着色粒子No. 1を得た。

【0286】このマゼンタ着色粒子をUV硬化型樹脂に包埋し、マイクロームで断面を作成した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観測したところ、図2に示すように大部分の離型剤が結着樹脂で良好に内包化されていることが認識できた。

【0287】得られたマゼンタ着色粒子100質量部と、BET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン微粉体1.0質量部とを混合し、外添剤を有するマゼンタトナーNo. 1を得た。得られたマゼンタトナーNo. 1の円相当個数平均径6.7μmであ

製した。

【0281】

60質量部

Red 122/C. I. pigment

7質量部

0.8質量部

組成物を得た。

【0282】上記重合性単量体組成物に

20質量部

20質量部

縮合系樹脂 (飽和ポリエステル (イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)

20質量部

0.4質量部

った。また、後述する方法によってA環境 (13℃/10%RH)、B環境 (20℃/60%RH)、C環境 (32℃/80%RH) におけるトナーの摩擦帯電量を測定した。測定結果を表3に示す。

【0288】このマゼンタトナー7質量部に対し、シリコン樹脂コートされた磁性体分散型キャリア93質量部を混合して現像剤を調製し、図5に示すような構成を有する市販のデジタルフルカラー複写機 (クリエイティブ プロセッサ660、キャノン製) の改造機を用いて、マゼンタ画像の出力を行い、後述の項目に関して評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0289】〔実施例2〕反応容器中のイオン交換水1000質量部に塩化マグネシウム40質量部を溶解した水溶液に、イオン交換水200質量部に水酸化ナトリウム28質量部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。この水系媒体を使用し、離型剤をNo. 8からNo. 11に変更する以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナーNo. 2を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0290】〔実施例3〕反応容器中のイオン交換水1000質量部に水酸化アルミニウムを30質量部添加して調製した水系媒体を使用し、さらに離型剤をNo. 8からNo. 12に変更する以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナーNo. 3を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0291】〔実施例4〕

分散媒

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム25質量部ならびに10%塩酸を6.5質量部投入し、N₂ パージしながら65℃で60分保温した。TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水20質量

部に13質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を

重合性単量体組成物

- ・スチレン 60質量部
- ・着色剤 (C. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57=1/1) 7質量部
- ・硫黄元素含有重合体 1質量部

上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体

- ・スチレン 20質量部
- ・n-ブチルアクリレート 20質量部
- ・縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA）、Mw=10000、AV=15） 8質量部
- ・離型剤 (No. 8) 36質量部
- ・架橋剤（ジビニルベンゼン） 0.4質量部

を加えて、実施例1と同様に重合性単量体組成物を調製した。

【0294】上記重合性単量体組成物を用いる以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナーNo. 4を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0295】〔実施例5〕

分散媒

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナ

重合性単量体組成物

- ・スチレン 60質量部
- ・着色剤 (C. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57=1/1) 7質量部
- ・硫黄元素含有重合体 7質量部

上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体

- ・スチレン 20質量部
- ・n-ブチルアクリレート 20質量部
- ・縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA）、Mw=10000、AV=15） 2質量部
- ・離型剤 (No. 8) 20質量部
- ・架橋剤（ジビニルベンゼン） 0.4質量部

を加えて、実施例1と同様に重合性単量体組成物3を調製した。

【0298】上記重合性単量体組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧ろ過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら、再洗浄する。上記と同様にそのエマルジョンを加圧ろ過しさらに2000質量部以上

調製した。

【0292】

60質量部

Red 122/C. I. pigment

7質量部

1質量部

組成物を得た。

【0293】上記重合性単量体組成物に

20質量部

20質量部

縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビ

スフェノールA）、Mw=10000、AV=15） 8質量部

36質量部

0.4質量部

トリウム25質量部ならびに10%塩酸を6.5質量部投入し、N₂ パージしながら65℃で60分保温した。

TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水20質量部に13質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0296】

60質量部

Red 122/C. I. pigment

7質量部

7質量部

組成物を得た。

【0297】重合性単量体組成物に

20質量部

20質量部

縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビ

スフェノールA）、Mw=10000、AV=15） 2質量部

20質量部

0.4質量部

のイオン交換水で洗浄し、充分通気をした後、乾燥して風力分級しマゼンタ着色粒子No. 5を得た。これ以外には実施例1と同様にして、マゼンタトナーNo. 5を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0299】〔実施例6〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体2に変更する以外は実施例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 6を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0300】〔実施例7〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体3に変更する以外は実施例1と同様にし

マゼンタトナーNo. 7を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0301】〔実施例8〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体4に変更する以外は実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 8を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0302】〔実施例9〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体5に変更する以外は実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 9を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0303】〔実施例10〕

重合性単量体組成物

- ・ スチレン
- ・ 着色剤（カーボンブラック）
- ・ 硫黄元素含有重合体1

上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体

- ・ スチレン
- ・ n-ブチルアクリレート
- ・ 縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA）、Mw=10000、AV=15）
- ・ 離型剤（No. 8）
- ・ 架橋剤（ジビニルベンゼン）

を加えた。

【0306】

【0307】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0308】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ パージ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0309】重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌する。上記と同様にこのエマルジョンを加圧濾過し得られたケーキを再び1000質量部のイオン交換水に戻し、このエマルジョンに6%の塩化アルミニウム水溶液100質量部を添加し凝集させる。その後加圧濾過を用いてさらに2000質量部以上のイオン交換水で濾過洗浄し、同濾過機上で得られたケーキに90℃の温水30

分散媒

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに10%塩酸を4.5質量部投入し、N₂ パージしながら65℃で60分保温した。TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水10質量部に8質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0304】

- 60質量部
- 7質量部
- 1.0質量部

組成物を得た。

【0305】上記重合性単量体組成物に

- 20質量部
- 20質量部
- 8質量部
- 4質量部
- 0.8質量部

00質量部を添加し温水加熱処理を行ったところ、粒子同士が融着してなるブロック状物の塊状物を形成した。40℃で乾燥後、このブロック状物を粗砕し、ハンマーミルにて粗砕して、目開き1mmの篩を通過させたトナー粗砕物をさらにジェット気流を利用した衝突式粉碎機で微粉砕した後、風力分級し、これ以外は実施例1と同様にシブラクトナーNo. 1を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0310】〔実施例11〕反応容器中のイオン交換水1000質量部に燐酸亜鉛を30質量部添加し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した以外は実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 10を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0311】〔実施例12〕反応容器中のイオン交換水1000質量部に硫酸バリウムを30質量部添加し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した以外は実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 11を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0312】〔実施例13〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体6に変更する以外は実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 12を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0313】〔実施例14〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体7に変更する以外は実施例1と同様に

してマゼンタトナーNo. 13を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0314】〔実施例15〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体8に変更する以外は実施例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 14を得た。現像器として図8に示す非磁性一成分系の現像器を使用し、図5に示す市販のデジタルフルカラー複写機（クリエイティブプロセッサ-660、キヤノン製）改造機を用いて、分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表5に示す。

【0315】〔実施例16〕縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA）、 $M_w=10000$ 、 $AV=15$ ）を用いないこと以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 15を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0316】〔実施例17〕酸価が40mgKOH/gである縮合系樹脂に変更する以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 16を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0317】〔実施例18〕着色剤をC. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57からC. I. pigment Blue 15:3へ変更する以外は実施例1と同様にしてシアントナーNo. 1を得た。また、着色剤をC. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57からC. I. pigment Yellow 185へ変更する以外は実施例1と同様にしてイエロートナーNo. 1を得た。さらに着色剤をC. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57からカーボンブラックへ変更する以外は実施例1と同様にしてブラックトナーNo. 2を得た。

【0318】マゼンタトナーNo. 1、シアントナーNo. 1、イエロートナーNo. 1及びブラックトナーNo. 2を用いて、それぞれのトナー7質量部に対し、シリコン樹脂コートされた磁性体分散型キャリア93質

重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤（C. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57=1/1）
- ・硫黄元素含有重合体1

上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体

- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・硫黄元素含有重合体1
- ・離型剤（No. 8）
- ・架橋剤（ジビニルベンゼン）

を加えた。

【0327】別容器中で上記材料を65℃に保温し、T

量部を混合して各色の現像剤を調製し、図5に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（クリエイティブプロセッサ-、キヤノン製）の改造機にて、フルカラー画像の出力を行った。

【0319】得られたフルカラー画像は、色再現性が良好で、カブリもなく、2次色の画像輪郭に関しても問題のない優れたものであった。

【0320】また、各環境における転写効率の測定を後述の方法で行った。物性及び評価結果を表2及び表7に示す。

【0321】〔実施例19〕それぞれのトナーの硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体8に変更する以外は実施例18と同様にしてシアントナーNo. 2、イエロートナーNo. 2を得た。また、硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体8に変更する以外は、実施例18と同様にしてブラックトナーNo. 3を得た。

【0322】マゼンタトナーNo. 14、シアントナーNo. 2、イエロートナーNo. 2及びブラックトナーNo. 3を用いて、実施例18と同様な評価を行った。

【0323】得られたフルカラー画像は、色再現性が良好で、カブリもなく、2次色の画像輪郭に関しても問題なく、転写性も非常に優れたものであった。各環境における転写効率の測定を後述の方法で行い、物性及び評価結果を表2及び表7に示す。

【0324】〔比較例1〕

分散媒

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに10%塩酸を4.5質量部投入し、 N_2 パージしながら65℃で60分保温した。TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水10質量部に8質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0325】

60質量部

Red 122/C. I. pigment

7質量部

8質量部

組成物を得た。

【0326】上記重合性単量体組成物に

20質量部

20質量部

8質量部

20質量部

0.4質量部

K式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0328】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ パージ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0329】重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルションを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2

重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤(C. I. pigment Red 57=1/1)
- ・硫黄元素含有重合体1

上記材料をアトライター分散機(三井三池化工機株式会社)に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させ、重合性単量体組

- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・縮合系樹脂(飽和ポリエステル(イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)
- ・離型剤(No. 8)
- ・架橋剤(ジビニルベンゼン)

を加えた。

【0333】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0334】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ パージ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0335】重合反応終了後、反応容器を冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液35質量部、24時間アルカリ処理を行い、そのエマルションを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。これ以外

〔比較例4〕

重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤(カーボンブラック)

時間攪拌しながら再洗浄する。上記と同様にそのエマルションを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄し、充分通気をした後、乾燥して風力分級しマゼンタトナーNo. 17を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0330】〔比較例2〕

分散媒

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、シランカップリング剤(KBE903(信越シリコン製)) 0.25質量部を、均一に分散させ、さらにコロイダルシリカ(アエロジル#200(日本アエロジル製)) 5質量部を添加し均一に分散させ、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0331】

60質量部

Red 122/C. I. pigment

7質量部

0.8質量部

成物を得た。

【0332】上記重合性単量体組成物に

20質量部

20質量部

・縮合系樹脂(飽和ポリエステル(イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)

20質量部

0.4質量部

は実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 18を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0336】〔比較例3〕硫黄元素含有重合体1の添加量を0.1質量部に変更する以外は、実施例1と同様なやり方で重合反応を終了させ、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルションを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=1以下とした状態で2時間攪拌しながら、再洗浄する。上記と同様にそのエマルションを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄し、実施例1と同様にマゼンタトナーNo. 19を得て、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0337】

60質量部

7質量部

・尿素化合物

上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体

・スチレン

・n-ブチルアクリレート

・縮合系樹脂（飽和ポリエステル（イソフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA）、Mw=10000、AV=15） 8質量部

・離型剤（No. 8）

・架橋剤（ジビニルベンゼン）

を加えた。

【0339】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0340】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ パージ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0341】また、重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌する。再洗浄する。これ以外は実施例1と同様にしてブラクトナーNo. 4を得て、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0342】〔比較例5〕硫黄元素含有重合体1からサリチル酸アルミニウム化合物へ変更する以外は実施例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 20を得て分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0343】〔比較例6〕重合反応終了後、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解し、そのエマルジョンを加圧濾過して、イオン交換水で洗浄し、得られたケーキを再びイオン交換水に戻して、10%塩酸を加えpH=1以下とした状態で

1. 0質量部

組成物を得た。

【0338】上記重合性単量体組成物に

20質量部

20質量部

20質量部

0.4質量部

2時間攪拌しながら、再洗浄する代わりに、硫酸を加えてpH=5.5とした状態で10分間攪拌しながら分散安定剤を溶解した後、乾燥させる以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 21を得て分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0344】〔比較例7〕着色剤をC. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57からC. I. pigment Blue 15:3へ変更する以外は比較例1と同様にしてシアントナーNo. 3を得た。また、着色剤をC. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57からC. I. pigment Yellow 18へ変更する以外は比較例1と同様にしてイエロートナーNo. 3を得た。さらに着色剤をC. I. pigment Red 122/C. I. pigment Red 57からカーボンブラックへ変更する以外は比較例1と同様にしてブラクトナーNo. 5を得た。

【0345】マゼンタトナーNo. 17、シアントナーNo. 3、イエロートナーNo. 3、ブラクトナーNo. 5を用いて、それぞれのトナー7質量部に対し、シリコン樹脂コートされた磁性体分散型キャリア93質量部を混合して各色の現像剤を調製し、図5に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（クリエイティブプロセッサ660、キヤノン製）の改造機にて、フルカラー画像の出力を行った。

【0346】各環境における転写効率の測定を行った。物性及び評価結果を表3及び表7に示す。

【0347】得られたフルカラー画像は、色再現性があまり良くなく、カブリが多く、画像輪郭のライン部の目立つ画像であった。

【0348】

【表2】

表2

| 試料名 | トナーNo. | 平均 円形度 | 円形度 標準偏差 | 各元素の存在量(ppm) | | | | | | | 合計 ppm | 炭素元素 含有割合 | 炭素元素含有 割合(炭素当量%) | DI (μm) | 円形度0.95未満 の割合(個数%) | TSP平均値 Mn(CF) | 測定値 添加量 | 測定値 経路 |
|-----|---|----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|------------|-----------|
| | | | | ppm | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Mg | Ca | Ba | Zn | Al | P | | | | | | | | | |
| 1 | マゼンタナー-1 | 0.975 | 0.034 | 0 | 2010 | 0 | 0 | 0 | 2980 | 4870 | No. 1 | 0.8 | 6.1 | 13.4 | 21 | 20 | No.8 | |
| 2 | マゼンタナー-2 | 0.978 | 0.034 | 2350 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2350 | No. 1 | 0.8 | 6.1 | 13.5 | 20 | 20 | No.11 | |
| 3 | マゼンタナー-3 | 0.977 | 0.031 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2250 | 0 | 2250 | No. 1 | 0.8 | 6.1 | 12.8 | 20 | 20 | No.12 | |
| 4 | マゼンタナー-4 | 0.961 | 0.038 | 0 | 3020 | 0 | 0 | 0 | 3850 | 6870 | No. 1 | 1.0 | 6.9 | 19.4 | 19 | 36 | No.8 | |
| 5 | マゼンタナー-5 | 0.968 | 0.034 | 0 | 8500 | 0 | 0 | 0 | 11000 | 19500 | No. 1 | 7.0 | 6.8 | 14.3 | 20 | 20 | No.8 | |
| 6 | マゼンタナー-6 | 0.970 | 0.034 | 0 | 2390 | 0 | 0 | 0 | 3030 | 5380 | No. 2 | 0.8 | 6.8 | 13.4 | 21 | 20 | No.8 | |
| 7 | マゼンタナー-7 | 0.972 | 0.032 | 0 | 2220 | 0 | 0 | 0 | 2810 | 6030 | No. 3 | 0.8 | 6.8 | 13.4 | 21 | 20 | No.8 | |
| 8 | マゼンタナー-8 | 0.970 | 0.032 | 0 | 2540 | 0 | 0 | 0 | 3300 | 5840 | No. 4 | 0.8 | 6.8 | 13.5 | 21 | 20 | No.8 | |
| 9 | マゼンタナー-9 | 0.971 | 0.033 | 0 | 2470 | 0 | 0 | 0 | 3210 | 5680 | No. 5 | 0.8 | 6.8 | 13.7 | 20 | 20 | No.8 | |
| 10 | ブラックナー-1 | 0.919 | 0.051 | 0 | 4100 | 0 | 0 | 0 | 5380 | 9480 | No. 1 | 1.0 | 6.8 | 21.1 | 18 | 4 | No.6 | |
| 11 | マゼンタナー-10 | 0.965 | 0.038 | 0 | 0 | 0 | 2100 | 0 | 2700 | 4800 | No. 1 | 0.8 | 6.9 | 14.1 | 21 | 20 | No.8 | |
| 12 | マゼンタナー-11 | 0.963 | 0.038 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 0 | 0 | 2500 | No. 1 | 0.8 | 6.9 | 14.0 | 21 | 20 | No.8 | |
| 13 | マゼンタナー-12 | 0.970 | 0.035 | 0 | 2100 | 0 | 0 | 0 | 2700 | 4800 | No. 6 | 0.8 | 6.8 | 13.8 | 20 | 20 | No.8 | |
| 14 | マゼンタナー-13 | 0.974 | 0.034 | 0 | 1650 | 0 | 0 | 0 | 2580 | 4230 | No. 7 | 0.8 | 6.8 | 13.2 | 21 | 20 | No.8 | |
| 15 | マゼンタナー-14 | 0.977 | 0.035 | 0 | 1900 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 4400 | No. 8 | 0.8 | 6.8 | 13.0 | 21 | 20 | No.8 | |
| 16 | マゼンタナー-15 | 0.964 | 0.039 | 0 | 2030 | 0 | 0 | 0 | 2700 | 4730 | No. 1 | 0.8 | 6.8 | 14.3 | 21 | 20 | No.8 | |
| 17 | マゼンタナー-16 | 0.968 | 0.038 | 0 | 1000 | 0 | 0 | 0 | 1900 | 2900 | No. 1 | 0.8 | 6.8 | 13.8 | 21 | 20 | No.8 | |
| 18 | マゼンタナー-1 シアントナー-1 イエローナー-1 ブラックナー-2 | 0.975 0.975 0.973 0.978 | 0.034 0.034 0.034 0.032 | 0 0 0 0 | 2010 2040 2090 2080 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 2980 3200 3000 2960 | 4870 5240 5000 5030 | No. 1 No. 1 No. 1 No. 1 | 0.8 0.8 0.8 0.8 | 6.1 6.4 6.8 6.8 | 13.4 13.5 13.2 12.8 | 21 21 21 21 | 20 20 20 20 | No.8 No.8 No.8 No.8 | | |
| 19 | マゼンタナー-14 シアントナー-2 イエローナー-2 ブラックナー-3 | 0.977 0.975 0.972 0.977 | 0.035 0.033 0.035 0.034 | 0 0 0 0 | 1900 2030 1890 2010 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 2580 2640 2610 2680 | 4870 4940 4590 4870 | No. 8 No. 8 No. 8 No. 8 | 0.8 0.8 0.8 0.8 | 6.1 6.1 6.8 6.1 | 13.4 13.5 13.3 13.0 | 21 21 21 21 | 20 20 20 20 | No.8 No.8 No.8 No.8 | | |

【0349】

【表3】

表3

| 試料名 | トナーNo. | 平均 粒径 μm | 円形度 標準偏差 (%) | 各元素の存在量(ppm) | | | | | | | 合計 ppm | 炭素元素 含有割合 | 炭素元素含有 割合(炭素当量%) | DI (μm) | 円形度0.95未満 の割合(個数%) | TSP平均値 Mg(μg) | 測定値 添加量 | 測定値 経路 |
|-----|-----------|----------------|--------------------|--------------|-------|----|----|----|-------|-------|-----------|--------------|---------------------|------------|-----------------------|------------------|------------|-----------|
| | | | | Mg | Ca | Ba | Zn | Al | P | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | マゼンタナー-17 | 0.959 | 0.040 | 0 | 21000 | 0 | 0 | 0 | 29000 | 49000 | N.a. 1 | 16.0 | 6.7 | 15.0 | 21 | 20 | No.8 | |
| 2 | マゼンタナー-18 | 0.965 | 0.039 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | N.a. 1 | 0.8 | 6.8 | 14.9 | 20 | 20 | No.8 | |
| 3 | マゼンタナー-19 | 0.978 | 0.033 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 20 | 30 | N.a. 1 | 0.1 | 6.7 | 13.7 | 21 | 20 | No.8 | |
| 4 | ブラックナー-4 | 0.973 | 0.032 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 | 510 | 910 | - | - | 6.8 | 14.9 | 20 | 20 | No.8 | |
| 5 | マゼンタナー-20 | 0.968 | 0.039 | 0 | 600 | 0 | 0 | 0 | 100 | 1200 | N.a. 1 | 0.8 | 6.8 | 14.7 | 21 | 20 | No.8 | |
| 6 | マゼンタナー-21 | 0.975 | 0.034 | 0 | 19000 | 0 | 0 | 0 | 21000 | 36000 | N.a. 1 | 0.8 | 6.7 | 13.4 | 21 | 20 | No.8 | |
| 7 | マゼンタナー-17 | 0.959 | 0.040 | 0 | 21000 | 0 | 0 | 0 | 29000 | 49000 | N.a. 1 | 16.0 | 6.7 | 15.0 | 21 | 20 | No.8 | |
| | シアントナー-3 | 0.959 | 0.040 | 0 | 20500 | 0 | 0 | 0 | 27000 | 47500 | N.a. 1 | 16.0 | 6.7 | 15.0 | 21 | 20 | No.8 | |
| | イエローナー-3 | 0.959 | 0.040 | 0 | 20800 | 0 | 0 | 0 | 27800 | 49100 | N.a. 1 | 16.0 | 6.7 | 15.0 | 21 | 20 | No.8 | |
| | ブラックナー-5 | 0.959 | 0.040 | 0 | 20700 | 0 | 0 | 0 | 26500 | 47200 | N.a. 1 | 16.0 | 6.7 | 15.0 | 21 | 20 | No.8 | |

なお、比較例2のS元素の存在量は5550ppmであった。

【0350】

【表4】

表4

| 試料名 | トナーNo. | 帯電量(mC/kg) | | | | | | | | | | | | 調色濃度 | | | | | | ハーフ トーン 平均値 | 定着性 | |
|-----|-----------|------------|------|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|-------|------|------|-------------------|-----|---|
| | | A領域 | | | B領域 | | | C領域 | | | A領域 | | | B領域 | | | C領域 | | | | | |
| | | 調整24hr | | | 調整7日 | | | 調整10日 | | | 調整24hr | | | 調整7日 | | | 調整10日 | | | | | |
| | | 調整24hr | 調整7日 | 調整10日 | 調整24hr | 調整7日 | 調整10日 | 調整24hr | 調整7日 | 調整10日 | 調整24hr | 調整7日 | 調整10日 | 調整24hr | 調整7日 | 調整10日 | | | | | | |
| 1 | マゼンタナー-1 | -35 | -38 | -37 | -38 | -31 | -32 | -28 | -28 | -27 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.48 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.41 | A | A | B |
| 2 | マゼンタナー-2 | -34 | -35 | -36 | -29 | -30 | -31 | -24 | -28 | -26 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | A | A | B |
| 3 | マゼンタナー-3 | -33 | -34 | -35 | -28 | -29 | -30 | -23 | -24 | -25 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.41 | 1.40 | 1.43 | 1.42 | 1.42 | A | A | B |
| 4 | マゼンタナー-4 | -34 | -35 | -36 | -28 | -30 | -31 | -24 | -29 | -21 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.43 | 1.43 | B | A | B |
| 5 | マゼンタナー-5 | -36 | -38 | -42 | -28 | -29 | -31 | -24 | -28 | -27 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.41 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.41 | B | B | B |
| 6 | マゼンタナー-6 | -37 | -38 | -39 | -32 | -33 | -34 | -27 | -28 | -29 | 1.38 | 1.38 | 1.37 | 1.48 | 1.39 | 1.39 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | A | A | B |
| 7 | マゼンタナー-7 | -36 | -38 | -37 | -30 | -31 | -32 | -28 | -28 | -27 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.48 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.41 | A | A | B |
| 8 | マゼンタナー-8 | -36 | -38 | -42 | -31 | -32 | -33 | -26 | -27 | -28 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.48 | 1.40 | 1.39 | 1.42 | 1.41 | 1.41 | B | A | B |
| 9 | マゼンタナー-9 | -36 | -38 | -42 | -31 | -32 | -33 | -26 | -27 | -28 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.48 | 1.40 | 1.39 | 1.42 | 1.41 | 1.41 | B | A | B |
| 10 | ブラックナー-1 | -35 | -38 | -41 | -30 | -32 | -37 | -26 | -22 | -19 | 1.39 | 1.38 | 1.37 | 1.48 | 1.40 | 1.38 | 1.42 | 1.43 | 1.44 | B | B | B |
| 11 | マゼンタナー-10 | -35 | -38 | -37 | -30 | -31 | -32 | -25 | -24 | -22 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.48 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.43 | B | A | B |
| 12 | マゼンタナー-11 | -34 | -35 | -36 | -29 | -30 | -31 | -24 | -28 | -21 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.43 | 1.43 | A | A | B |
| 13 | マゼンタナー-12 | -33 | -36 | -47 | -28 | -30 | -33 | -23 | -28 | -27 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.43 | 1.42 | 1.41 | B | A | B |
| 14 | マゼンタナー-13 | -36 | -37 | -37 | -28 | -29 | -30 | -24 | -28 | -25 | 1.38 | 1.38 | 1.37 | 1.41 | 1.41 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | A | A | A |
| 15 | マゼンタナー-14 | -30 | -34 | -20 | -22 | -18 | -15 | -20 | -17 | -15 | 1.40 | 1.42 | 1.41 | 1.43 | 1.44 | 1.45 | 1.44 | 1.45 | 1.45 | B | B | B |
| 16 | マゼンタナー-15 | -40 | -43 | -46 | -36 | -33 | -37 | -21 | -28 | -28 | 1.37 | 1.38 | 1.33 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.42 | 1.41 | B | B | B |

【0351】

【表5】

表5

| 真鍮例 | トナーNo. | 帯電量(mC/kg) | | | | | | | | | | | | 円形度 | | | | | | ハーフ トーン 平均値 | 寛容性 | | | |
|-----|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | A領域 | | | | B領域 | | | | C領域 | | | | A領域 | | | B領域 | | | | C領域 | | | |
| | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | 15000 | | | 15000 | | 15000 | |
| | | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 |
| | | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 | | 15000 | 15000 | 15000 | 15000 |
| 15 | マゼンタナー-16 | -26 | -27 | -28 | -29 | -30 | -31 | -26 | -25 | -25 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.41 | 1.41 | 1.40 | 1.42 | 1.42 | 1.43 | A | A | A | | |

【0352】

【表6】

表6

| 比較例 | トナーNo. | 帯電量(mC/kg) | | | | | | | | | | | | | | 湿度測定 | | | | | | | | | | ハーフトーン特性 | 定着性 |
|-----|------------|------------|------|-------|------|--------|------|------|------|-------|------|--------|------|------|------|-------|------|--------|------|------|------|-------|------|--------|------|----------|-----|
| | | A環境 | | | | | | B環境 | | | | | | | | C環境 | | | | | | | | | | | |
| | | 150回 | | 1000回 | | 10000回 | | 150回 | | 1000回 | | 10000回 | | 150回 | | 1000回 | | 10000回 | | 150回 | | 1000回 | | 10000回 | | | |
| | | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | 1回 | 100回 | | |
| 1 | マゼンタトナー-17 | -25 | -20 | -15 | -20 | -15 | -15 | -10 | -5 | 1.42 | 1.41 | 1.45 | 1.44 | 1.45 | 1.47 | 1.45 | 1.47 | 1.49 | D | D | D | | | | | | |
| 2 | マゼンタトナー-18 | -34 | -27 | -45 | -29 | -24 | -30 | -24 | -20 | 1.39 | 1.29 | 1.25 | 1.41 | 1.39 | 1.47 | 1.42 | 1.44 | 1.45 | C | B | C | | | | | | |
| 3 | マゼンタトナー-19 | -20 | -23 | -19 | -21 | -16 | -11 | -15 | -10 | 1.41 | 1.42 | 1.44 | 1.43 | 1.46 | 1.45 | 1.47 | 1.46 | D | A | B | | | | | | | |
| 4 | ブラックトナー-4 | -21 | -15 | -10 | -25 | -10 | -8 | -15 | -8 | 1.40 | 1.46 | 1.47 | 1.42 | 1.47 | 1.48 | 1.45 | 1.48 | 1.49 | D | A | B | | | | | | |
| 5 | マゼンタトナー-20 | -34 | -27 | -40 | -29 | -24 | -30 | -24 | -22 | 1.39 | 1.29 | 1.27 | 1.41 | 1.39 | 1.38 | 1.42 | 1.43 | 1.44 | C | B | C | | | | | | |
| 6 | マゼンタトナー-21 | -15 | -8 | -8 | -10 | -5 | -5 | -5 | -0 | 1.45 | 1.48 | 1.40 | 1.47 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | 1.49 | D | D | D | | | | | | |

【0353】

【表7】

表7

| | トナーNo. | A環境 | | B環境 | | C環境 | |
|-----------|------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1次転写 | 2次転写 | 1次転写 | 2次転写 | 1次転写 | 2次転写 |
| 実施例 18 | マゼンタトナー-1 | A | A | A | A | A | A |
| | シアントナー-1 | | | | | | |
| | イエロートナー-1 | | | | | | |
| | ブラックトナー-2 | | | | | | |
| 実施例 19 | マゼンタトナー-14 | A | A | A | A | A | A |
| | シアントナー-2 | | | | | | |
| | イエロートナー-2 | | | | | | |
| | ブラックトナー-3 | | | | | | |
| 比較例 7 | マゼンタトナー-17 | C | D | C | D | D | D |
| | シアントナー-3 | | | | | | |
| | イエロートナー-3 | | | | | | |
| | ブラックトナー-5 | | | | | | |

【0354】上記の実施例及び比較例における各評価の方法を以下に示す。

1) 2成分系現像剤の場合のトナー帯電量の測定

トナーの2成分摩擦帯電量はブローオフ法に基づき、以下の方法により測定する。

【0355】図1はトナーの2成分摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。まず、底に目開き20μm(635メッシュ)のスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの振とうされた混合物を約0.2gを入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW₁(g)とする。次に、吸引機1(測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmAqとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを除去する。このときの電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量C(μF)とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤りW₂(g)とする。このトナーの摩擦帯電量(mC/kg)は下式の如く計算される。

【0356】

【外20】

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0357】なお、測定試料の調製は以下のようにして

行った。トナーとキャリアの混合比を7:93とし、混合重量20gの測定試料を調製した。キャリアとしては、シリコーン樹脂コートされた磁性体分散型キャリアを用いた。トナーには、外添剤としてBET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン微粉体をトナー粒子100質量部に対して1.0質量部を外添した。

【0358】測定環境は、A環境(13℃/10%RH)、B環境(20℃/60%RH)、C環境(32℃/80%RH)の3環境とし、まずA、B、Cの各環境下に24時間放置した測定試料を150回振とうして帯電量を測定した。ついで、上記の試料をそれぞれの環境で7日間放置した後、1回振とうして帯電量を測定し、さらに150回振とうして帯電量を再度、測定する。

2) 1成分系現像剤の場合のトナー帯電量の測定

現像スリーブ上のトナーを吸引し、クーロンメーターで帯電量Q(mC)を測定し、かつ、吸引したサンプル重量M(kg)を測定し、Q/M(mC/kg)を測定する。

【0359】測定環境は、2成分系現像剤の場合と同様に、A環境、B環境、C環境の3環境とした。また、測定方法としては、A、B、C各環境に24時間放置した1成分系現像機を現像スリーブ上回転機にセットし、30秒間回転させて帯電量を測定する。次いで測定試料をそれぞれの環境でさらに7日間放置した後、回転機にセ

ットし、1秒間回転させて帯電量を測定し、さらに30秒間回転させて帯電量を測定する。

3) 画像濃度

静電荷像保持体上でベタ部の濃度制御設定をした実施例記載のマシンとオイル塗布機能のない直径40mmの熱ローラー外部定着器を用いて、全ベタ部の定着画像を出し、Macbeth RD918 (マクベス社製) にて画像濃度を測定した。

【0360】尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のものを使用し、転写材は75g/m² (ゼロックス社製) の普通紙を用いた。

【0361】A、B、C各環境に24時間放置したトナーの充填された画像形成装置を24時間放置した後、画像比率5%画像を1000枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。次に、画像形成装置をそれぞれの環境で、さらに7日間放置した後、画像比率5%の画像を1枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。さらに画像比率5%画像を1000枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。

4) 転写効率の測定

画像濃度を測定した実施例記載のマシンを用いてA、B、C各環境一定面積のフルカラー4色の全ベタ画像を出力し転写効率を測定した。

【0362】本発明において、一次転写効率は以下のようにして求める。

【0363】フルカラー4色のベタ画像を出力し、中間転写体上に未定着のフルカラー画像を形成する。感光ドラム上に残った一次転写残トナーと中間転写体上の未定着トナーをエアで吸引し、サンプリングされたトナーの重量から計算して求める。計算式を以下に示す。

【0364】一次転写効率(%) = { (中間転写体上の未定着トナー) / (中間転写体上の未定着トナー + 感光ドラム上の転写残トナー) } × 100

また、二次転写効率は以下のようにして求めた値である。フルカラー4色のベタ画像を出力し、中間転写体上に残った二次転写残トナーと、80g/m² 紙上の未定着トナーをエアで吸引し、サンプリングされたトナーの重量から計算して求めた値である。計算式を以下に示す。

【0365】二次転写効率(%) = { (紙上の未定着トナー) / (紙上の未定着トナー + 中間転写体上の転写残トナー) } × 100

A ; 90%以上

B ; 80%以上90%未満

C ; 70%以上80%未満

D ; 70%未満

5) ハーフトーン画像の均一性

B環境における画像濃度の評価の後(2000枚の通紙後)、更に画像比率5%画像を、2成分系現像剤の場合

には10000枚通紙、1成分系現像剤の場合には2000枚通紙し、所定枚数終了時の画像におけるハーフトーンの均一性を目視で確認した。

【0366】

A ; 非常に均一性がとれた画像である。

【0367】

B ; 均一性がとれた画像である。

【0368】

C ; 端部に少し不均一部分が見受けられる。

【0369】

D ; 全面で不均一部分が見受けられる。

6) 定着性の評価①

上記のマシンを用いてB環境(20℃/60%RH)において、トナー乗り量1.0mg/cm²の未定着画像を出力し、オイル塗布機能のない直径40mmの熱ローラー外部定着にて、180℃、120mm/secの定着条件で評価した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のものを使用し、転写材は75g/m² (ゼロックス社製) の普通紙を用いた。

A ; 定着性は良好であった。

B ; 直径2mm未満の小さいひぶくれが1個から5個あるレベル。

C ; 直径2mm未満の小さいひぶくれが6個から10個あるレベル。

D ; 直径2mm未満の小さいひぶくれが11個以上あるレベル、あるいは直径2mm以上の大きいひぶくれがあるレベル。

7) 定着性の評価②

上記のマシンを用いてA環境(13℃/10%RH)において、トナー乗り量1.0mg/cm²の未定着画像を出力し、オイル塗布機能のない直径40mmの熱ローラー外部定着にて、180℃、120mm/secの定着条件で評価した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のものを使用し、転写材は90及び75g/m² (ゼロックス社製) の普通紙を用いた。尚、ひぶくれの観察は、2cm×5cmのパッチ2ヶ所において行った。

A ; 90及び75g/m² 共に定着性が良好であった。

B ; 75g/m² にて定着性が良好であった。

C ; 75g/m² にて直径2mm未満の小さいひぶくれが1個から5個あるレベル。

D ; 75g/m² にて直径2mm未満の小さいひぶくれが6個以上あるレベル。

もしくは、大きな直径2mm以上の大きなひぶくれがあるレベル。

【0370】

【発明の効果】本発明は、良好な帯電性と環境安定性を有しており、連続通紙においても良好な転写率が保て、且つ良好な定着性を有するトナー、該トナーの製造方法

及び該トナーを用いた画像形成方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーのトリボ電荷量を測定する装置の概略的説明図である。

【図2】離型剤が外殻樹脂に内包化されているトナー粒子の断面の模式図である。

【図3】本発明のトナーが適用され得る現像装置の概略

図である。

【図4】フルカラー又はマルチカラーの画像形成方法を説明するための概略図である。

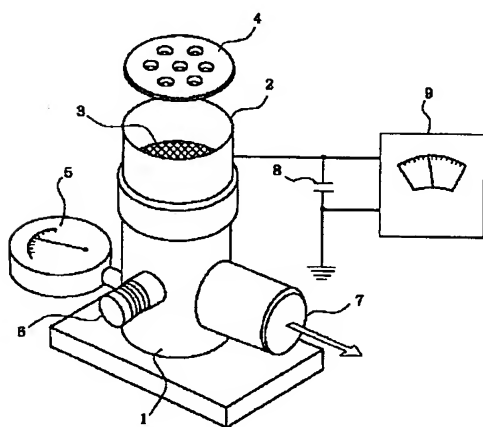
【図5】中間転写体使用の画像形成方法の概略図である。

【図6】磁性一成分現像装置を示す概略図である。

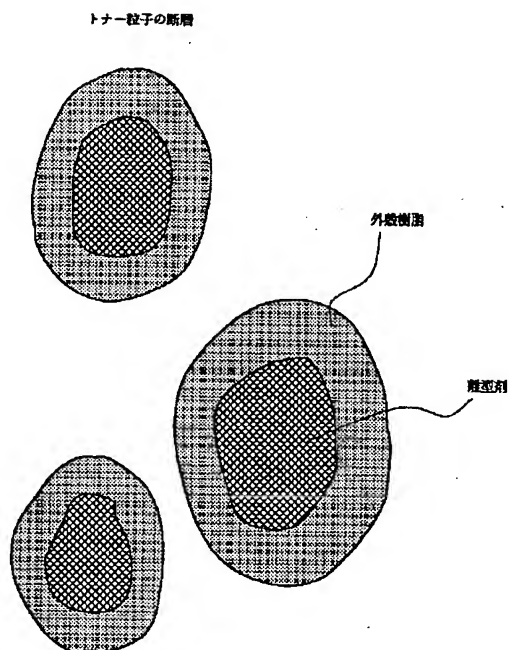
【図7】磁性一成分現像装置を示す概略図である。

【図8】非磁性一成分現像装置を示す概略図である。

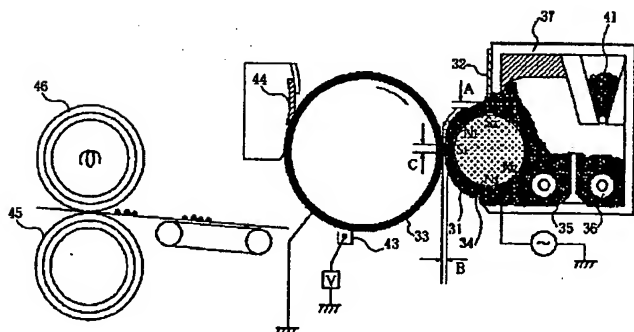
【図1】



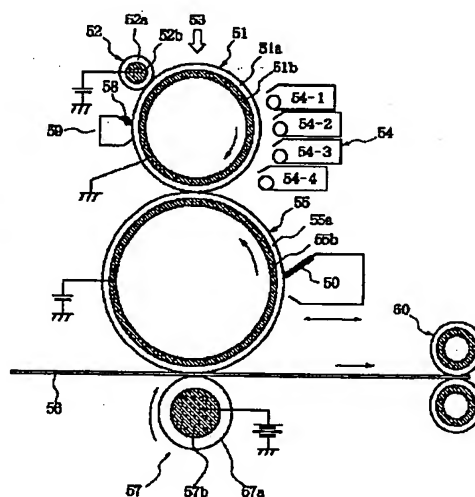
【図2】



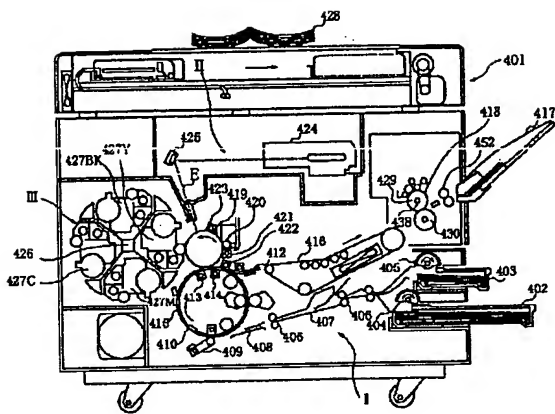
【図3】



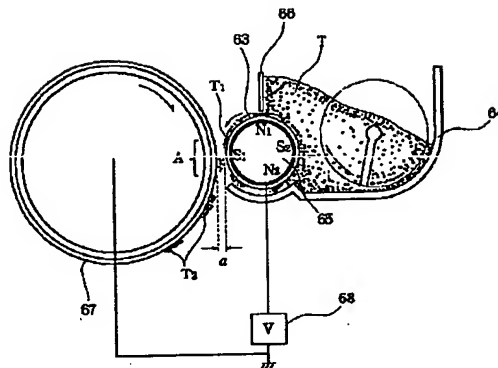
【図5】



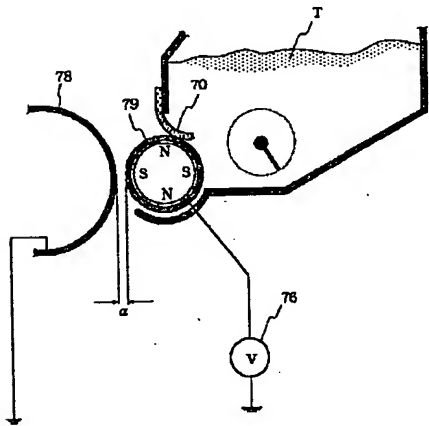
【図4】



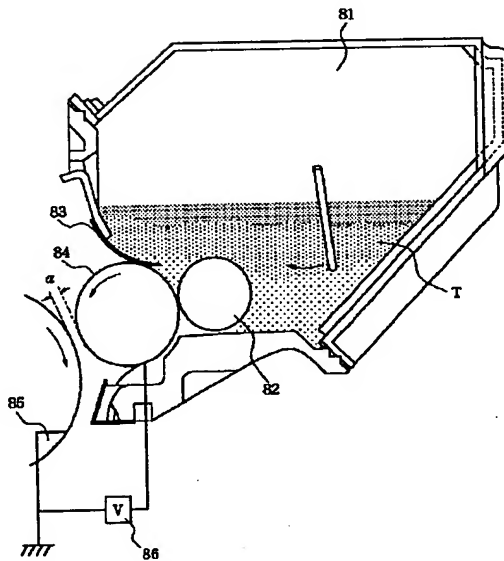
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

テーマト (参考)

321
384
507L

15/08

(72)発明者 野中 克之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 川上 宏明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 半田 智史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 森木 裕二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(特2)102-108019(P2002-10j18

(72)発明者 谷内 信也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 中川 義広
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 AB06 CA03
CA08 CA14 CA15 CB06 CB20
EA03 EA06 EA07 EA10
2H030 AD01 BB42 BB44
2H077 AD06 EA03 EA14